アゾ基を有するフタロン系顔料の研究

高木 邦彦*・安藤 浩人・*水野 毅***
高木 浩一**・糸屋 喜雄*

Studies on Phthalone Pigments Bearing a Group of an Azo Dye as a Substituent

Kunihiko TAKAGI*, Hirohito ANDO*,
Takeshi MIZUNO***, Koichi TAKAGI**
and Yoshio ITOYA*

Abstract

It is known that imidazole-phthalone pigments have very good fastness to heat, solvents and light. As a part of studies on these pigments, a method for synthesis of compounds of formula (I) and (II), in which a group of an azo dye was a substituent, and their pigment properties were investigated. Their printed colors on paper were greenish yellow, yellow, reddish yellow, orange or brown shades. Their color strength and their fastness properties, in particular, the fastness to heat, solvents, acid and alkali, were generally up to those of commercial modern pigments. On the other hand, most of them had no good light fastness.

The azo group was an important factor influencing the shades of these pigments, their color strength and the fastness to light.

要 旨

イミダゾール・フタロン顔料は、すでに良好な各種顔料適性を有することが知られている¹⁾。これらのフタロン系顔料の研究の一環として、黄色系アゾ基を置換基として有する誘導体を種々合成し、それらの顔料適性を調

べた。今回合成した顔料は、一般式 (I)、および (II) で表わされる。

これらの顔料の色相は、アゾ基の影響が大きく、青味黄色から橙色まで広範囲にわたった。着色力は、一般に大きく、耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性は、いずれもきわ

昭和 50.8.25 受理

* 大日本インキ化学工業 (株) 鹿島工場
茨城県鹿島郡神栖町大字東深芝 18

** 大日本インキ化学工業 (株) 吹田工場
吹田市吉志部 196

*** 故人

* Dainippon Ink and Chemicals, Inc., Kashima
Kashima-gun, Ibaragi-ken, Japan

** Dainippon Ink and Chemicals, Inc., Suita
Suita-shi, Japan

*** †

めて良好であった。耐光性は、一部を除いて一般に良くなかった。

1. 緒 言

フタロン系色素はその歴史も古く²⁾、特許を含め文献の数はきわめて多い。顔料についても最近多くの特許³⁾⁴⁾⁵⁾があり、実際にもいくつかの顔料が上市され、その良好な耐熱性と耐候性によりかなり使用されている。しかし、これらはいずれもキナルジンの誘導体を使用したものであり、耐溶剤性が十分ではないために使用範囲が限定されている。一方、キナルジンの代わりに 2-メチルベンツイミダゾール (III) およびその誘導体を使って合成したフタロン系顔料は、きわめて良好な耐溶剤性、耐熱性、耐薬品性、耐光性を有することがすでに知られている¹⁾。そこで本報告では、この 2-メチルベンツイミダゾール環に種々の黄色系アゾ基を導入し、ついでテトラクロルフタル酸無水物と縮合して得た多数のフタロン系顔料の合成法とその顔料適性について述べる。

2. 顔料の合成経路

2.1 中間体の合成

中間体である 2-メチル-5-ベンツイミダゾールジアゾニウムクロライド (VI)、および 5-アセトアセチルアミノ-2-メチルベンツイミダゾール (VII) までの合成経路を図-1 に示す。

まず、*o*-フェニレンジアミンに塩酸の存在下酢酸を作用させると、好収量で 2-メチルベンツイミダゾール (III) が得られ、ついで混酸中、室温でニトロ化すると 5-ニトロ-2-メチルベンツイミダゾール (IV) が得られる。このものは *p*-ニトロ-*o*-フェニレンジアミンに塩酸の存在下酢酸を作用させても、同様に好収量で得ることができる。これを水中、鉄・塩酸で還元すると、5-アミノ-2-メチルベンツイミダゾール (V) が容易に得られる。このアミノ化合物のジアゾ化は、常法にしたがって、希塩酸中亜硝酸ナトリウムを作用させることにより行なわれる。一方、アミノ化合物 (V) に水中でジケテ

Fig. 1. Synthetic processes of intermediates

ンを作用させると、好収量で 5-アセチルアミノ-2-メチルベンツイミダゾール (VII) が得られる。

2.2 顔料 (I) の合成

図-2 に示すように種々のジアゾ成分を、5-アセトアセチルアミノ-2-メチルベンツイミダゾール (VII) に酸性

Fig. 2. Synthetic processes of pigments (I)

Fig. 3. Synthetic processes of pigments (II)

カップリングすると多くのアゾ色素 (Ⅶ) が得られ、ついで高沸点溶剤中テトラクロルフタル酸無水物と縮合すると目的とする顔料 (Ⅰ) が得られる。

2.3 顔料 (Ⅱ) の合成

図-3 に示すようにジアゾ化合物 (Ⅵ) を種々のアセト酢酸アニライド類にアルカリカップリングすることにより多くのアゾ色素 (Ⅷ) が得られ、ついで高沸点溶剤中テトラクロルフタル酸無水物と縮合すると目的とする顔料 (Ⅱ) が得られる。

これらの顔料 (Ⅰ), および (Ⅱ) はいずれも新規化合物である。

3. 実験

3.1 5-アミノ-2-メチルベンツイミダゾール (Ⅴ) の合成

3.1.1 2-メチルベンツイミダゾール (Ⅲ)

文献⁶⁾を参照して、*o*-フェニレンジアミン 108 g (1.0 モル), 氷酢酸 90 g (1.5 モル), 濃塩酸 (37%) 200 g を水 3,000 ml 中, 90°C, 2 時間かきまぜる。冷却後アンモニア水で中和し, 析出した沈殿を濾別乾燥して, 目的とする 2-メチルベンツイミダゾール (Ⅲ) 123 g (粗収率 93%) を得た。水から再結晶して無色針状晶 (mp 174~5°C) を得た。mp 176°C (文献値⁶⁾)

3.1.2 5-ニトロ-2-メチルベンツイミダゾール (Ⅳ)

文献⁷⁾を参照して, 2-メチルベンツイミダゾール 132 g (1.0 モル) を, 発煙硝酸 ($d=1.52$) 46 ml (1.1 モル) を濃硫酸 (97%) 400 ml に溶解した混酸中に, 発熱に注意しながら 30°C 以下で徐々に投入し, 同温度で 3 時間かきまぜる。つぎにこの反応液を氷水 3,000 ml 中に注入し, ついでアンモニア水で中和後, 濾過, 水洗, 乾燥すると目的とする 5-ニトロ-2-メチルベンツイミダゾール (Ⅳ) 168 g (粗収率 95%) が得られる。水から再結晶して無色針状晶 (mp 218~9°C) を得た。mp 219°C (文献値⁷⁾)

なおこのもの (Ⅳ) は, 市販の *p*-ニトロ-*o*-フェニレンジアミン (mp 201~204°C) を使用して 3.1.1 と同様な処理を行なうことによっても容易に, かつ好収率 (粗収率 97%) で得ることができた。

3.1.3 5-アミノ-2-メチルベンツイミダゾール (Ⅴ)

5-ニトロ-2-メチルベンツイミダゾール (Ⅳ) 70.9 g (0.4 モル) を水 500 ml 中に分散けん濁し, 濃塩酸 (37%) 3 g を加えて 80°C に加熱後, 鉄粉 67 g (1.2 モル) を徐々に投入する。ついで 90~95°C で 4 時間かきまぜた後, アンモニア水を少量加えて弱アルカリ性にし, 熱時濾過する。濾液を減圧下に濃縮して液量を 200 ml 位

にした後, 5°C 以下で 48 時間放置する。析出した淡褐色沈殿を濾別乾燥して, 目的とする 5-アミノ-2-メチルベンツイミダゾール (Ⅴ) 40 g (粗収率 68%) を得た。活性炭処理して無色針状晶 (mp 53~54°C) を得た。

3.2 5-アセトアセチルアミノ-2-メチルベンツイミダゾール (Ⅶ) の合成

5-アミノ-2-メチルベンツイミダゾール 147 g (1.0 モル) を 3% の酢酸 2,000 ml に溶解し, 20°C でジケテン 92.4 g (1.1 モル) を滴下し, 同温度で 1 時間かきまぜた後, 加熱して 80°C で 2 時間かきまぜる。冷却後アンモニア水で中和し, 5°C 以下で 48 時間放置する。析出した無色沈殿を濾別し, 冷水で水洗後乾燥すると, 目的とする 5-アセトアセチルアミノ-2-メチルベンツイミダゾール 226 g (粗収率 98%) が得られる。水から再結晶して無色針状晶 (mp 185°C dec.) を得た。

3.3 2-メチル-5-ベンツイミダゾールジアゾニウムクロライド (Ⅵ) の合成

5-アミノ-2-メチルベンツイミダゾール 14.7 g (0.10 モル) と濃塩酸 (37%) 30 g を水 100 ml 中に溶解し, 亜硝酸ナトリウム 7.2 g (0.105 モル) を 5°C 以下で投入し, 同温度で 1 時間かきまぜる。ついでスルファミン酸で過剰の亜硝酸ナトリウムを分解する。この水溶液に活性炭 5 g を加えて 5 分かきまぜた後, 濾過すると褐色透明な液となる。これは目的とする。2-メチル-5-ベンツイミダゾールジアゾニウムクロライド (Ⅵ) の水溶液であるが, このものは単離することなく, 次のカップリング反応に使用した。

3.4 アゾ色素の合成

3.4.1 黄色アゾ色素 (Ⅷ) の合成

現在市販されているベース類は, きわめて多いが, 今回は無作為に次の 21 種類のベース (R_1-NH_2) を使用した。

アニリン, *o*-アニシジン, *p*-アニシジン, 2,5-ジクロルアニリン, *p*-アセチルアミノアニリン, *p*-ニトロアニリン, *o*-ニトロアニリン, *o*-クロル-*p*-ニトロアニリン, *o*-ニトロ-*p*-クロルアニリン, *o*-メチル-*p*-クロルアニリン, 2-メチル-3-クロルアニリン, 2-メチル-5-クロルアニリン, *o*-メトキシ-*p*-ニトロアニリン, アントラニル酸メチル, 2,4,5-トリクロルアニリン, 2-メトキシ-5-メチル-4-ベンゾイルアミノアニリン, 2-メトキシ-5-フェニルカルバモイルアニリン, 2-メトキシ-5-カルバモイルアニリン 2-クロル-5-カルバモイルアニリン, α -アミノアントラキノン, 1-(3'-アミノ-4'-メチルベンゾイルアミノ)-2,5-ジメチルベンゼン。これらのベースは市販品を特に精製することなくそのまま使用した。これ

らのジアゾ化は、常法にしたがって、ベースに対して 3 モル比の塩酸中、少過剰の亜硝酸ナトリウムを 5°C 以下で反応させた後、活性炭処理を行なった。また希塩酸中でのジアゾ化が困難なものについてはニトロシル硫酸法によった。一方、カップラーである 5-アセトアセチルアミノ-2-メチルベンツイミダゾール (VII) は、等モルの水酸化ナトリウム水溶液に溶解後、希酢酸で中和し、さらにベースに対して 2.5 モル比の酢酸ナトリウムを加えて調製した。この中に上記ジアゾ化合物の水溶液を徐々に 20°C 以下に保ちながら滴下し、同温度で 1 時間かきまぜた。ジアゾ化合物がなくなったことを確認後、アンモニア水を加えて pH 7~8 にし、80°C まで加熱後 1 時間かきまぜ、ついで熱時処理した。水洗、乾燥し目的とする黄色系アゾ色素 (VIII) を、いずれも定量的な収率で得た。

3.4.2 黄色系アゾ色素 (K) の合成

現在黄色系カップラーとして知られている多数のアセト酢酸アニライド類のうち、次の 8 種類を無作為に選んで使用した。市販品については特に精製することなく、そのまま使用した。それ以外について、相応するアミノ化合物を適当な溶剤中ジケテンを作用させて合成し、その粗製品をそのまま使用した。

アセトアセチルアミノベンゼン、アセトアセチルアミノ-*p*-メトキシベンゼン、アセトアセチルアミノ-*p*-アセチルアミノベンゼン、1-アセトアセチルアミノ-2,5-ジメトキシ-4-クロルベンゼン、1-アセトアセチルアミノ-2,4-ジクロルベンゼン、1-アセトアセチルアミノ-2,4-ジメトキシベンゼン、1-アセトアセチルアミノ-2,4-ジメチルベンゼン、1-アセトアセチルアミノナフタリン。

ベースは、3.3 で合成した 2-メチル-5-ベンツイミダゾールジアゾニウムクロライド (VI) であるが、このものは酸性ないし中性では、カップリング反応が進行しないのでアルカリカップリングを行なった。すなわちカップラーである上記アセト酢酸アニライド類をカップラーに対し 3.3 モル比の水酸化ナトリウム水溶液に溶解後、ジアゾ化合物 (VI) の塩酸水溶液を 10°C 以下で滴下する。20~30°C で 1 時間かきまぜた後、80°C まで加熱しさらに 1 時間かきまぜる。熱時処理し、水洗後乾燥すると、目的とする黄色系アゾ色素 (K) がいずれも定量的な収率で得られた。

こうして得たアゾ色素 (VIII), および (K) は精製することなく、そのまま以下の反応に使用した。

3.5 顔料 (I), および (II) の合成

黄色系アゾ色素 (VIII), または (K) とその黄色系ア

Table 1.

Pigments (I)			
R ₁ -	Shade of print on paper	Yield (%)	Fastness to light
Reddish yellow	69.3	3
do	57.5	3
Greenish yellow	65.0	1
Yellow	69.1	3
Orange	37.3	2
Reddish yellow	80.3	1
do	53.1	2
do	51.0	3
do	53.6	2
Yellowish orange	66.6	3
Greenish yellow	76.0	3
Reddish yellow	56.7	2
Reddish brown	50.0	4
Yellowish orange	65.0	3
Brown	42.6	3
Orange	53.9	1
do	70.3	3
Yellowish brown	79.6	3
Yellowish orange	60.4	2
Reddish brown	70.5	4
Greenish yellow	73.8	2

Table 2.

Pigments (II)			
R ₂ -	Shade of print on paper	Yield (%)	Fastness to light
Yellow	51.2	1
CH ₃ O-	do	65.4	2
CH ₃ CONH-	Reddish brown	77.9	3
CH ₃ O-	Brown	78.4	3
Cl-	Yellow	41.7	4
CH ₃ O-	Brown	44.5	2
CH ₃ -	do	36.8	2
Reddish yellow	76.6	1

ゾ色素に対し1.2モル比のテトラクロルフタル酸無水物を、黄色系アゾ色素に対し約20倍重量のトリクロルベンゼン中発生する水を留去しつつ180~200°Cで3時間かきまぜた後、析出した顔料を80°Cで熱時戸過する。これをジメチルホルムアミド(DMF)で十分洗浄後、同様に約20倍重量のDMF中に分散し、120~130°Cで2時間かきまぜた後、80°Cで熱時戸過し、メタノール、熱水の順で洗浄後乾燥すると、目的とする顔料(I)および(II)が得られる。こうして得た顔料の色相、黄色系アゾ色素に対する対理論収率、および耐光性は、表-1、および表-2に示した。これらの顔料の融点は、いずれも360°C以上である。以下これらの顔料は、その適性試験に際し、特にボールミリングその他の公知の顔料化を行なうことなく使用した。

3.6 顔料の耐光性試験

顔料0.1g, チタンホワイト(TiO₂)2.0gを4号ワニス(大日本インキ製)1.0gとともにフーバーマラーで100×3回練肉して顔料の淡色インキを作って展色紙に展色し、STANDARD FADE METER(東洋理化学工業(株)型式FA-1型)で100時間暴露した。耐光性の目安としては、グレースケール(5段階評価)によった。すなわち暴露する前の色相と暴露後の色相の変退色の程度を肉眼でグレースケールと比較し、全く変退色してい

ないものを5、わずかに変退色しているものを4、以下3、2、1の5段階の評価を与えた。

3.7 溶剤性試験

溶剤性試験としては、今回は実用上の試験として、メラミンアルキド樹脂塗料におけるブリード試験を行なった。すなわち、顔料12部、メラミンアルキド樹脂188部(大日本インキ製)を3本テストロールにて6回練肉分散して色エナメルとし、溶剤(キシレン:ブタノール=7:3)で希釈し、塗装板にスプレー塗装後、120°Cで30分焼付ける。こうして顔料の濃色塗装板を得る。一方、白エナメルを別途調製する。すなわち、チタンホワイト30部、メラミンアルキド樹脂70部を3本テストロールにて4~5回練肉分散して白エナメルとし、溶剤で希釈して上記濃色塗装板にオーバーコートして、160°Cで30分焼付けてブリード状態を見る。耐ブリード性の悪い顔料の場合は、この白色塗膜が着色する。

3.8 耐薬品性試験

耐薬品性試験としては、今回は上記濃色塗装板について行なった。すなわち、耐酸性試験としては、濃色塗板を10%硫酸中に25°Cで24時間浸せきし、また耐アルカリ性試験としては、10%水酸化ナトリウム水溶液中に25°Cで24時間浸せきし、各々その着色塗膜の変退色の度合を5段階で評価し、5は全く変退色しないもの、4はわずかに変退色したもの、以下3、2、1で1は完全に変退色したものを示す。

3.9 耐熱性試験

耐熱性試験としては、ポリエチレンで行なった。すなわち顔料とステアリン酸亜鉛を1:4の割合でブレンドしてドライカラーを作り、ついでこのドライカラー0.5部をポリエチレン100部にブレンドする。これは顔料分0.1%の濃色試料となる。耐熱性試験の条件としては、温度は230°Cおよび250°C、滞留時間は0分、5分、10分で射出成型した。こうして得たポリエチレンの着色プレートについて各々の変退色の度合を調べた。これらの評価も、耐薬品性試験と同様に5段階で判定した。

4. 結果と考察

顔料(I)および(II)の色相、対応する黄色系アゾ色素に対する対理論収率、および耐光性試験結果を、それぞれ表-1、および表-2に示す。

色相としては、顔料(I)の場合には青味黄色から橙色および褐色まで、顔料(II)の場合には、黄色から主として褐色まで広範囲にわたっている。周知のように顔料は、構造が同一であってもその結晶の大きさや結晶形により、その色相がかなり異なることが多いので、表-1

Fig. 4. Reaction mechanisms

および表-2 に示したような顔料の置換基の差による色相への系統的な影響を見つけることは困難である。ただこれらの顔料の色相は、いずれもアゾ基の影響をもっとも多く受けているので、この中にも多くの例外はあるが一般のアゾ顔料と同様に電子供与性基の存在する場合には、深色に移動する傾向がある。

顔料の収率については、大きなばらつきがみられるが、これはそれぞれのアゾ色素の活性メチル基の反応性に差があるためと思われる。従って、実際の工業化に際しては、それぞれについて最適な合成条件を見いだす必要がある。

これらのアゾ色素とテトラクロルフタル酸無水物の反応機構については、特に検討を行っていないが、図-4 に示すようにDが水素原子の場合には、すでに筆者らの研究室で詳細に調べられている。参考までに簡単に説明を加える。2-メチルベンツイミダゾール (III) へのテトラクロルフタル酸無水物の攻撃は、従来のキナリジンの場合のように活性メチル基へではなく、二級アミンに対するアシル化反応である。このアシル化物 (IX) は無色の化合物で安定に単離することができる。Dが水素原子ではなくアゾ基である場合にも同様な反応が起きるが、その場合、置換基Dの位置が5位か、6位か、あるいはその混合物であるのか不明である。さて、次にこのアシル化物 (IX) は、加熱すると転位と脱水閉環を伴って蛍光を有するフタリド化合物 (X) となる。これは、さらに高温に加熱するか、酸あるいは塩基触媒により転位して目的とするフタロン顔料 (XI) となる。一方、上記したフタリド化合物 (X) は、容易に加水分解して無色の化合物 (XII) になる。これはちょうどテトラクロルフタル酸無水物が、(III)の活性メチル基に付加反応した形のものである。そしてこれは無水酢酸とともに加熱すると、脱水閉環してもの淡黄色蛍光物質であるフタリド化合物 (X) になる。以上の反応機構は、Dがアゾ色素の場合にもあてはまるものと思われる。

次に耐光性試験結果については、表-1 および表-2 に示したように全く変退色しない5の判定のものはなかっ

た。一部4の評価のものもあるが一般には変退色が大きく、耐光性は良くなかった。これはアゾ基の影響が大きいためと考えられる。

耐溶剤性試験の一環として行なったメラミンアルキド樹脂塗料による 160°C 30 分のブリード試験の結果、すべての顔料が、全くブリードしなかった。したがってこの一連の顔料は耐溶剤性がきわめて良好であると言える。

耐薬品性試験について、10% 硫酸および 10% 水酸化ナトリウム水溶液中への浸せきテストによる変退色の度合は、いずれも5段階評価で4~5であり実用上全く問題にならず耐薬品性についてもきわめて良好であった。

耐熱性試験については、ポリエチレンの成型温度および滞留時間による着色プレートの変退色の度合を調べたが、いずれの顔料においても4~5の判定であり、耐熱性についてもかなり良好であると言える。

なお顔料としての条件のうち、かかすことのできないものに着色力がある。今回合成した顔料については、20倍重量のチタンホワイトでうすめて得たインキの展色試料により、従来の顔料と比較検討した。その結果、特に顔料化処理を行っていないにもかかわらず、ジスアゾ顔料に匹敵する着色力を有するものが半数近くに達した。その他のものでも市販されている黄色系高級顔料に匹敵し、一般に、この一連の顔料は着色力がかなり大であると言える。

5. 結 論

今回報告した顔料 (I) および (II) の色相は、青味黄色~橙色~褐色まで広範囲にわたったが、その耐光性は、アゾ基の影響を大きく受け、一部を除いて良くなかった。一方、このアゾ基を導入することにより着色力のきわめて大きな顔料が多数得られた。また耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性についてはイミダゾール・フタロン骨格の影響を大きく受け、いずれもきわめて良好であった。したがってこれらの顔料のうちいくつかは、その用途によっては、十分な実用上の利用価値があると思われる。

このようなフタロン系顔料は、今後とも研究が進められ、実際に上市されるものも増してくるものと思われる。(1975年4月 日本化学会第32春季年会発表)

文 献

- 1) 大日本インキ, 特公昭 48-3523
- 2) E. Jacobsen, *Ber.*, 16, 513 (1883)
- 3) 三菱化成, 特公昭 48-30736
- 4) BASF, 特公昭 48-102130
- 5) BASF, 特公昭 47-3476
- 6) Montague A. Phillips : *J. Chem. Soc.*, 2393 (1928)
- 7) O. Fisher : *Ber.*, 36, 3970 (1903)