有機顔料 (III)

緑・青・紫色顔料

大 倉 研*

1. はじめに

化学構造上からみて、緑、青、紫の色域を持つ色素はかなり広い範囲のものがあるが、実用的な面からみると、フタロシアニン系および、一部の多環系顔料など、ごく限られたものになってくる。

特に近年、顔料の用途、用法は多様化し、堅ろう性の要求も一段ときびしくなり、新しい構造をもつ顔料の探索や、適性賦与を目的とした改良研究が盛んに行われている。

ここでは、有機系の緑、青、紫色顔料として、従来から多く使用されている顔料を選び、その製法、諸性質などの基本的事項を取り上げてみた¹⁻⁵⁾。

図-1

2. フタロシアニン顔料

フタロシアニン顔料は、青色から緑色の色相をもつ顔料である。フタルイミド類の合成の際、偶然発見されて以来、世界的に急速に発展し、日本では1930年後半より工業的に製造され、今日に至っている。フタロシアニンは、化学構造からみると図-1のように、4個の対称性の良いイソインドール環を有し、非常に安定な構造となっている。

さらに、このフタロシアニンの中央の窒素原子に結合する2つの水素原子の代りに金属原子、たとえば、Ca, Ba, Cd, Ni, Co, Cu, Sn, Feなどを配位させることが出来、現在までに数十種の金属フタロシアニンが合成されている。

しかし、顔料として有用なものは、ごく限られており、その中でも銅フタロシアニン(図-2)は鮮明な青色を有し、諸堅ろう性が最も優れ、重要な地位を占めている。この銅フタロシアニンの堅ろう性については、結晶学的な面からも研究され、4つのイソインドール環の対

図-2

昭和57.7.26受理

Organic Pigments(III)

Green Pigments, Blue Pigments and Violet Pigments

Ken OHKURA

* 大日精化工業(株)東海工場
静岡県磐田市豊島 86 (〒438)

称性の良い平面的分子構造がさらに規則的な層状構造として重なりあった配列をとっているものと考えられている⁶⁾。

2.1 フタロシアニン顔料の種類

2.1.1 銅フタロシアニン

銅フタロシアニンが、同質多形を有することが、Robertson⁷⁾ および Robinson⁸⁾ らにより確認されて以来、多くの研究者により検討され、現在までに α 形、 β 形、 γ 形⁹⁾、 δ 形¹⁰⁾、 ϵ 形¹¹⁾、 ρ 形¹²⁾、 π 形¹³⁾、 χ 形¹⁴⁾、R形¹⁵⁾などの結晶形が報告されている。一般に、銅フタロシアニン顔料は、青色顔料として有機顔料中有用地位を占めるが、これらの結晶形の中でも赤味の青色を有する α 形 (meta-stable 形 C. I. Pigment Blue 15) (以下 PB-15 と略記する) と、緑味の青色を有する β 形 (Stable 形, PB-15 : 3) が主に使用される。近年、 α 形より更に赤味で高い着色力をもつ ϵ 形 (PB-15 : 6) が一部上市されている。

2.1.2 低・中塩素化銅フタロシアニン

銅フタロシアニンの4つのベンゼン核の水素原子を塩素で置換すると、その置換個数により次第に緑味を増す。4ないし8 π 置換されたものは、ピーコックブルーの色相をもつ。

無置換の銅フタロシアニン、特に α 形の顔料は、有機溶剤や熱により結晶の転移成長を起こす傾向が大で、高温下や芳香族溶剤を多用する用途には、色相の変化、着色力の低下などの問題を生ずることがある。1~4個の塩素を導入することにより、結晶の転移成長を阻止し、耐熱性、耐溶剤性にすぐれた性質の顔料が得られる。この種の目的で製造されたモノクロ銅フタロシアニンは、無置換の α 形に近い赤味の青色顔料 (PB-15 : 1) である。

2.1.3 高ハロゲン化銅フタロシアニン

高ハロゲン化銅フタロシアニン (図-3) としては、現在、塩素置換体、臭素置換体及び両者の混合置換体が製造、市販されている。

フタロシアニンの4つのベンゼン核に、塩素が14~16個置換されると鮮明な緑色を示し、塩素の代りに臭素が置換されると、塩素より緑色が強くなる。

市販されている大部分のものは、ハロゲン置換数が12 π 以上のものであり、塩素置換体 (P. G-7)、臭素置換体 (P. G-36)、いずれも緑色の有機顔料として有用である。

2.1.4 無金属フタロシアニン

構造上、中心に金属が配位しない無金属フタロシアニン (図-1) は、銅フタロシアニンに比較し、緑味の鮮明

図-3

な色相を有する顔料 (P. B-16) であるが、諸性質、諸堅牢度は、銅フタロシアニンより劣り、その生産量も少ない。

2.1.5 異種金属フタロシアニン

フタロシアニンの中心に銅以外の種々の金属を配位させた異種金属フタロシアニンについては、種々の報告があるが、一般に銅フタロシアニンより耐候性が劣る。以下、いくつかの異種金属フタロシアニンについて、その色相をまとめると次のようになる (表-1)。

2.1.6 銅フタロシアニン誘導体

一般に、銅フタロシアニン顔料の誘導体は単体として使用されるよりも、銅フタロシアニンと併用することにより、諸物性、諸適性の向上の手段に供する場合が多い¹⁶⁾。代表的なものに、次のようなものがある。

- スルホン化銅フタロシアニン
- フタルイミドメチル銅フタロシアニン
- クロロメチル化銅フタロシアニン
- ニトロ化銅フタロシアニン

表-1

金属フタロシアニン	色 相
Ni-フタロシアニン	やや黄味の暗青色
Co-フタロシアニン	赤味の暗青色
V-フタロシアニン	やや黄味の青色
Al-フタロシアニン	青緑色
Mg-フタロシアニン	青緑色
Ba-フタロシアニン	緑味の青色
Na-フタロシアニン	青色
Zn-フタロシアニン	青色
Sn-フタロシアニン	青緑色

e) アミノ化銅フタロシアニン

2.2 銅フタロシアニン顔料の化学的性質, 物理的性質

銅フタロシアニンは, 化学構造的に見た場合, 有機顔料の中でも熱に対し安定な部類に属し, 450 度~500 度ではほとんど分解せずに昇華する。大部分の有機溶剤には溶解しないが, ピリジン, キノリン, α -クロロナフタレンには, 熱時わずかに溶解する。

銅フタロシアニンは, ほとんどの薬品には安定であるが, 酸化剤には弱く, たとえば, 硝酸, 過マンガン酸カリウムや, 硫酸セリウムなどにより容易に酸化分解し, フタルイミドを生成する。

銅フタロシアニンの多形については前述したが, 顔料として重要な結晶形である α 形並びに, β 形の銅フタロシアニンは, 次のような関係にある。

このような, 銅フタロシアニンの結晶転移現象の挙動は, X線回折, 赤外分析, 電子顕微鏡などの観察から容易に知ることが出来る。

実用上, 顔料を使用する際, この現象は十分に注意しておかなければならないが, この性質を巧みに利用し, それぞれの結晶形のものを顔料として得る手段に活用される。

ハロゲン化銅フタロシアニンとしては, フタロシアニン環の水素が 14~15 コ塩素で置換されたものが, 緑色

顔料として最も多く生産されている。

前述の銅フタロシアニンと異なり, 酸化剤に対しては優れるが, 還元剤に対して弱いのが欠点である。有機溶剤に対しては安定で, また, 減圧下でも昇華しない。

表-2 に, 代表的な銅フタロシアニン系顔料の物理的, 化学的性質を示し, 図-4 ((a)~(e)) にそれぞれの X 線回折図を示す。またこれらの顔料の電子顕微鏡写真を図-5 ((a)~(d)) に, 分光光度計による分光反射率曲線を図-6 ((a)~(c)) にそれぞれ示す⁴⁾。

2.3 銅フタロシアニン顔料の製造法

銅フタロシアニン顔料は, 一般には, クルード (粗製顔料) を合成する工程と, これを更に顔料として適当な大きさの粒子に調整する顔料化工程の二つの工程により製造されるが, 種々の用途適性を賦与する目的から, 時には顔料化工程の後, 表面処理を行うこともある。

また, 近年では, 合成時に適当な粒子の大きさの顔料を生成させ, 複雑な顔料化工程を経ずに, 直接製品化を行う方法も提案されている。

2.3.1 粗製銅フタロシアニンの製造法

無置換銅フタロシアニンの製法としては大別して, 無水フタル酸~尿素を原料としての方法と, フタロジニトリルを原料とする方法の二法があり, いずれも不活性溶媒で反応を行う液相法と, 無溶媒固相法に分けられる。

一般には, 無水フタル酸~尿素の液相法 (Wyler 法と呼ばれる)¹⁷⁾ が用いられるが, この一例としては, 次のようである。

還流装置を有するカクハン機付ガラスライニング製反応釜を用いる。この反応釜に溶媒を注入し, 尿素, 無水フタル酸, 銅塩, 触媒を随時投入後昇温する。反応温度

表-2

Cl No.	銅フタロシアニンブルー			銅フタロシアニングリーン	
	PB-15 α 形	P.B-15 β 形	P.B-15-1モノクロル	PG-7	PG-36
真比重 g/cm^3	1.65 $\pm$ 0.05	1.65 $\pm$ 0.05	1.65 $\pm$ 0.05	2.05 $\pm$ 0.05	2.65 $\pm$ 0.05
pH	7.0 $\pm$ 1.0	7.0 $\pm$ 1.0	7.0 $\pm$ 1.0	7.0 $\pm$ 1.0	7.0 $\pm$ 1.0
比表面積 m^2/g (N_2 吸着法)	60 $\pm$ 10	60 $\pm$ 10	70 $\pm$ 10	80 $\pm$ 10	80 $\pm$ 10
粒子径 μ	0.01~0.05	0.01~0.05	0.01~0.03	0.01~0.02	0.01~0.02
吸油量 $\text{cc}/100\text{g}$	45 $\pm$ 5	45 $\pm$ 5	50 $\pm$ 5	55 $\pm$ 5	55 $\pm$ 5
着色力	5~4	5~4	5~4	5~4	5~4
耐候性	5~4	5~4	5~4	5~4	5~4
耐熱性	4~3	5~4	5~4	5~4	5~4
耐酸性	5	5	5	5	5
耐アルカリ性	5	5	5	5	5
耐溶剤性	4~3	5~4	5~4	5	5

図-4

(a) 銅フタロシアニン顔料(α 形) (b) 銅フタロシアニン顔料(β 形)

(c) モノクロル銅フタロシアニン顔料

(d) 高塩素化銅フタロシアニン顔料

図-5 電子顕微鏡写真

図-6

分光反射率曲線 1/99→エナメル塗料塗板 (TiO₂/顔料)

は用いる溶媒の沸点にもよるが、180度～200度にて5～8時間反応させることにより完結する。反応溶媒と銅フタロシアニンを分離後、反応物を希アルカリ水溶液で煮沸処理し、汙過水洗する。さらに、希酸水溶液で煮沸処理し、汉過水洗乾燥することにより、粗製銅フタロシアニンを得る。10倍重量の濃硫酸に溶解させ、水に再沈殿させ、得られる顔料から反応収率を求めると、90～92%である。

縮合反応に用いられる物質については、種々の方法が提言されているが、一般的に以下のようなものである。

1) 反応溶媒

溶媒の熱安定性がよく、共存物質と反応性の低い不活性溶媒が使用される。アルキルベンゼン、ニトロベンゼン、トリクロロベンゼン等が代表的である。現在、工業的には、アルキルベンゼンを使用する場合が多い。

2) 出発原料

通常は、無水フタル酸が多く使用される。このほか、使用可能なものとしては、フタルイミド¹⁸⁾、フタル酸・ジアミド¹⁹⁾、フタロジニトリル等があるが、原料の入手、コスト、取扱い等で問題がある。ただし、粗製顔料として高い純度の銅フタロシアニンを必要とする場合には、フタロジニトリルを用いるのが有利である。

3) 触媒

触媒としては、周期率表第5族、または第6族の元素を含む化合物、たとえば、モリブデン酸アンモニウム、酸化モリブデン、バナジン酸アンモニウム、4塩化チタン、その他、多くの触媒が報告されているが、モリブデン酸アンモニウムが最も効果のある触媒とされている¹⁶⁾。

2.3.2 粗製モノクロロ銅フタロシアニンの製造法

粗製モノクロロ銅フタロシアニンの製造法としては、前述の無置換の銅フタロシアニンと同様、無水フタル酸とモノクロロ無水フタル酸(3:1モル)の共縮合法²⁰⁾、フタロジニトリルと塩化銅を用いる方法²¹⁾、銅フタロシアニンを塩素化する方法などがある。

塩素化法には、種々の媒体中での方法が提案されており、たとえば、濃硫酸に溶解させ塩素化する方法²²⁾、トリクロロベンゼンのような有機溶媒に懸濁させ塩素化する方法²³⁾、塩化アルミニウム・塩化ナトリウムの共融塩に溶解させ、塩素化する方法などが挙げられる。

2.3.3 粗製高ハロゲン化銅フタロシアニンの製造法

大別して、テトラハロゲン無水フタル酸、または、テトラハロゲンフタロジニトリルを使用し、縮合反応により合成する方法と、無置換銅フタロシアニンをハロゲン化する方法の二つの合成経路があり、これらの製法に関する多くの特許が出されているが、工業的には後ハロゲン化の方法が多く採用されている。

ハロゲン化の方法については、ハロゲン化の媒体、触媒などについて種々提案されているが、一般的には無水塩化アルミニウムと塩化ナトリウムの共融混合物、クロロスルホン酸などを溶媒としてハロゲン化する方法がとられているようである。

2.3.4 粗製銅フタロシアニン類の顔料化法

粗製銅フタロシアニン類の場合には、大体同じような方法で顔料化が行われるので無置換銅フタロシアニンを例にとって記述してみる。

通常の方法で得られる粗製銅フタロシアニンは、β形の巨大粒子(数～数10μ)の状態をとるため、そのままでは色が不鮮明で、着色力に乏しいことなど顔料としての適性を有していない。

従ってこれを機械的、あるいは化学的手段により、適性のある粒子の状態まで微細化し、さらに、用途に応じた適性を付与する目的で、種々の表面処理が行われて、はじめて顔料としての実用性のあるものが得られる。特に、銅フタロシアニンの場合には、前述の α 形、 β 形の結晶転移の性質を巧みに顔料化工程に利用することにより、各々の結晶形の顔料をつくり出すことが出来る。

概略の顔料化工程を図示すると、次のようになる。

銅フタロシアニンの化学的顔料化として行われている方法には、硫酸処理の方法がある。この方法は、大別すると、a) アシッドペースト法と、b) アシッドスラリー法になる。

a) アシッドペースト法

銅フタロシアニンは、硫酸と作用して塩を形成する性質があり、高濃度の硫酸には溶解する。従って、アシッドペースト法による顔料化を行う場合には、粗製銅フタロシアニンを濃硫酸（たとえば、98% 硫酸）に完全に溶解させ、溶解後多量の水に注入して、微細な状態で顔料粒子を生成させる。この条件の選択により、粒子の状態を種々調整することが可能となる²⁴⁾。

b) アシッドスラリー法

粗製銅フタロシアニンは、硫酸濃度が 80~65% 位の時には、溶解状態ではなく顕微鏡で観察すると、硫酸塩を形成した状態で結晶が見られる。この硫酸塩のスラリーを水中に注入し、顔料を生成させる。この処理の条件（たとえば、硫酸濃度、温度、対顔料硫酸量等）により、得られる粒子径を調整することができる²⁴⁾。処理を行う条件の選択にもよるが、アシッドスラリー方法で得られる顔料の粒子径は、アシッドペースト方法に比べて、一般に大きくなる。この硫酸による処理方法は、多量の硫酸を使用するため、廃酸の後処理に問題がある。

機械的顔料化の方法としては、機械的なエネルギーを利用して、有機溶剤の存在下で助剤と共に摩砕を行うことによる、いわゆるソルトミリングと称する方法がとら

れる²⁵⁾。前述のように、機械的な衝撃により、粗製銅フタロシアニンを微細化させる場合、微細化されると同時に β 形から α 形への結晶転換が起こるが、この際、適当な有機溶剤を存在させることにより、 α 形への転換を阻止しながら、顔料化させることが出来る。

しかし、この方法は、機械的なエネルギーを多量に使用すること、単位時間当たりの生産量が少ないのが欠点であり、種々の改善方法も提案されている。

得られる顔料は、 β 形の結晶を有し、 α 形の顔料より緑味の青色を呈し、 α 形顔料より、熱、有機溶剤に安定である。

最近では、前述の顔料化工程を省略して、フタロジニトリルやアミノイミノ、イソインドレニンを出発原料として、合成時に微細な粒子（たとえば 0.1~0.5 μ ）の状態で顔料を生成させることにより、直接製品として使用出来る方法もある²⁶⁾。

α 形銅フタロシアニンの芳香族溶剤中での β 形への結晶転移経路、すなわち Crystallization の阻止の方法として、異種金属フタロシアニンや、前述の銅フタロシアニンの誘導体を添加した NC 型 (Non Crystallization) のものが実用化されている。しかし、実際の使用にあたっては、各々の条件下での結晶の安定性には十分な留意が必要である。また、 α 形、 β 形いずれの場合にも塗料や印刷インキ等の使用用途によっては、分散時には均一であったものが、貯蔵時に再凝集や他の顔料と混色した際、色分離、粘度上昇などの現象を起こすことが時にはあるが、これらの解決方法としても、NC 型の場合と同様な種々の添加物質などによる検討が行われており、現在、この目的に適合するような、NF 型 (Non Flocculation) のものも、実用化されている。

このように実用面からは、顔料化工程を経た顔料をいかにそれぞれの用途に適合させ、特性を賦与させるかが重要である。

2.3.5 高塩素化緑色銅フタロシアニン顔料の顔料化

粗製高塩素化銅フタロシアニンは、その製造法にもよるが、一般的には、図-4-(d)のように無定型に近い結晶状態を示す。そのため、顔料として適性のあるものを得るためには、結晶性をよくし、図-4-(e)粒子径を一定の大きさのものに調整することが必要になる。この手段としては、前述の青色顔料と同様、ソルトミリング、硫酸系によるアシッドペースト法（98% 硫酸では、青色の場合と異なり完全に溶解せず、発煙硫酸を併用）、濃アシッドスラリー法（92~98% 硫酸）などの方法が使用される。青色顔料の場合と異なるのは、粒子を調整する場合、粗製顔料の微細な一次粒子の凝集体を顔料と

して適する大きさ (たとえば, $0.05 \sim 0.3 \mu$) まで成長させ, 均一化するように行う。このため, 前述の顔料化の方法のほかに, 粗製高塩素化銅フタロシアニンを芳香族有機溶媒 (たとえば, キシレン, ニトロベンゼン, ジクロロベンゼンなど) の中で加熱処理を行うことにより, 粒子径を調整するソルベントフィニッシュと呼ばれる方法も用いられる²⁷⁾。

2.4 銅フタロシアニン顔料の用途

フタロシアニン顔料の用途は, 非常に多岐にわたっており, 有機顔料の中でも, 非常に重要な位置を占める。有機顔料としては, 優れた耐性を持っているため, 性能的には問題はないと考えられるが, それぞれの用途により当然要求される適性の度合が違って来るため, 十分注意する必要がある。特に, 銅フタロシアニンブルーは, 耐薬品性の中で酸化剤に対し問題があり, 実用上たとえば, 過酸化物を硬化剤とする不飽和ポリエステル樹脂の着色には不適當である。

一方, 緑色のハロゲン化フタロシアニン顔料は, 還元性に劣るため, 強い還元剤を使用するような用途には問題が起こる。

α 形銅フタロシアニンは合成繊維, 顔料塗染, 印刷インキ, 文具, ゴム, 低温で成形されるポリ塩化ビニルなどの一部の合成樹脂などに使用され, 同じ α 形でも, 非結晶化した NC 型 (前述安定化したもの) は, さらに, 塗料, 合成樹脂の着色などにも用いられ, 使用範囲が広い。

また, β 形銅フタロシアニンは, α 形銅フタロシアニンに比し, 耐熱性, 耐溶剤性も優れるため, NC 型のものと同様, 広範囲の用途に適合する。低塩素化銅フタロシアニン, 並びに, 高塩素化銅フタロシアニンも同様な用途に使用できる。

3. 銅フタロシアニンレーキ青色顔料

銅フタロシアニンは, 2 個程度スルホン基が導入されると水に可溶となり, 従来より染料として多く使用されている²⁸⁾。これを, 硫酸バリウムや水酸化アルミニウムなどの体質顔料の上に染着させ, 沈殿剤 (たとえば, 塩化カルシウム) を用いて不溶化することにより, 一般にファストスカイブルーと呼ばれるレーキ顔料が得られる。(P.B-17) このレーキ顔料は, 色相がきわめて鮮明であるが, 耐候性, 耐薬品性などの性質が悪いのが欠点とされている。これは, 銅フタロシアニンにスルホン基が導入されて, 対称性の良好な平面状の層状構造の重なりが阻止され, 結晶性が極度に悪くなり, 本来の銅フタロシアニン顔料の良い性質を示さないものと考えられ

る。従って, その用途も色相, 鮮明性の特徴を活かし, 印刷インキ, 紙, 文具などが多く, 一般的にはプラスチックや塗料など耐性を要求される分野には不適當である。

4. ジオキサジン顔料⁴⁾

ジオキサジン顔料は, 1930 年頃の発見で, その構造により赤色から緑色に至る色相を有しているが, その中でカルバゾールジオキサジンバイオレット (PV-23) が最も色相鮮明で, 着色力も大きく, 諸堅ろう性にすぐれている²⁹⁾。化学構造としては, 図-7 に示すものである。

工業的な製造としては, アミノエチルカルバゾールとクロラニルとを, 2 : 1 のモル比で縮合反応させ, 得ら

図-7

表-3

Cl No.	ジオキサジン バイオレット	メチルバイオ レットレーキ
	PV-23	PV-3
真比重 g/cm^3	1.45 ± 0.05	1.85 ± 0.05
pH	7.0 ± 1.0	7.0 ± 1.0
比表面積 (N_2 吸着法) m^2/g	70 ± 10	65 ± 10
粒子径 μ	$0.01 \sim 0.03$	$0.005 \sim 0.01$
吸油量 $\text{cc}/100\text{g}$	50 ± 5	45 ± 5
着色力	5~4	5
耐候性	5~4	2~1
耐熱性	5~4	3~2
耐酸性	5	2~1
耐アルカリ性	5	1
耐溶剤性	5	4~3

図-8 X線回折図

図-9 電子顕微鏡写真

0.5 μm
×30000

れる縮合体を閉環することにより顔料粗成物を作り、この粗成物を顔料化する事により製品としている。顔料化工程は銅フタロシアニンと、ほとんど同様のためここでは省略する。

この顔料化工程の条件によって、赤味の紫色から緑味の紫色まで色相を出すことが出来る。諸性質については表-3 に、X線回折図並びに、電子顕微鏡写真をそれぞれ図-8、-9 に示す。

カルバゾール、ジオキサニバイオレットは耐候性、耐ブリード性、耐薬品性、耐熱性等にすぐれており、塗料、プラスチックの着色に使用される事が多く、特に塗料では、銅フタロシアニンプールの赤味付けに用いられる。

5. スレン系顔料

スレン系顔料の中で、青色を呈するものに、インダントロン・ブルー (PB-60, PB-22, PB-21, PB-64) があり、赤味の青色として、特有の色を有している。化学構造は図-10 に示すが、塩素の量により色相が赤味から緑味へと、変える事が出来る。

現在は、赤味の青色を出す時にこの顔料は使用される場合が多く、そのため PB-60 が最も多い。

また、工業的には 2-アミノアントラキノンを出発原料とし、硝酸ナトリウムの存在下でアルカリ溶融し、亜ジチオン酸ナトリウムなどで処理することにより得られ

図-10

る。更に塩素化体は、後塩素化により得られる。諸堅ろう性は、非常にすぐれており、用途としては、主として塗料である。

6. 塩基性染料レーキ顔料⁴⁾

この系統の顔料は、黄色、橙色、赤色、紫色、青色、緑色と非常に色相範囲が広く、また、深味のある鮮明な色相として、高級インキや文具の用途に使用されている。しかし、堅ろう性、特に耐候性、耐薬品性を必要とする用途には不適当である。

構造的には、塩基性染料の塩基をリンモリブデン酸、リントンプステン酸、又はタンニン酸等で、レーキ化、顔料化したものである。

これらレーキ化剤の中でタンニン酸レーキは、耐光性、耐溶剤性が特に悪くなるので、区別されている。代表的な例として、メチルバイオレット・リン・モリブデン酸レーキ (PV-3) について記す。構造は図-11 に示す。

工業的な製法としては、メチルバイオレット染料を水溶液とし、これにレーキ化剤水溶液を加えてレーキ化を行う。レーキ化反応を完全に行わないと、耐溶剤性が悪くなる。レーキ化終了後、加熱処理や処理剤等により、用途適性を出している。一般的な性質を表-3 に示す。

7. おわりに

年々、技術の進歩発展に伴ない、顔料の使用用途も単なる着色の目的だけではなくて来ている。今回取り上げた銅フタロシアニンについても、光化学触媒、半導体などへの特殊機能としての活発な利用も考えられているようである。

また、最近の無公害化、省力化の社会的事情のすう勢

図-11

付表 主要顔料メーカー, 商品名 (緑青, 紫色)

昭和57年6月現在

	C.I. Pigment Blue 15	C.I. Pigment Blue 15:1	C.I. Pigment Blue 15:3	C.I. Pigment Blue 17	C.I. Pigment Green 7	C.I. Pigment Green 36	C.I. Pigment Violet 23
山陽化学工業	シアニン・ブルー-BST #1000	シアニン・ブルー-FBK	シアニン・ブルー-KRO	ファスト・スカイブルー-BG	フタロシアニン・グリーン-LXN	フタロシアニン・グリーン-6Y	ファスト・バイオレット-BLD
住友化学	イブロン・ブルー-SC		スカプリル・シアニン・ブルー-GN-O		シアニン・グリーン-CB		スミット・ファスト・バイオレット-RRL
住友化学	スミット・シアニン・ブルー-HB		シアニン・ブルー-4938	ファスト・スカイブルー-A-612	シアニン・グリーン-5310	シアニン・グリーン-S537-2Y	クロモ・ファスト・バイオレット-RE
大日本インキ	シアニン・ブルー-HS-4	シアニン・ブルー-5020	ファスト・シアニン・ブルー-TGR		ファスト・シアニン・グリーン-S	ファスト・シアニン・グリーン-2YK	ファスト・シアニン・グリーン-2YK
大日本インキ	ファスト・シアニン・ブルー-BB	ファスト・シアニン・ブルー-5050	リオン・ブルー-FG-7350		リオン・ブルー-グリーン-Y-102	リオン・ブルー-グリーン-6Y-501	リオン・ブルー-バイオレット-RRL-F
東洋インキ	シアニン・ブルー-BNRS	シアニン・ブルー-PRX-S	シアニン・ブルー-SSK				ビッグ・マスト・バイオレット-RRL
日本ビギメント	シアニン・ブルー-820			ファスト・スカイブルー-187	フタロシアニン・グリーン		
野間化学	フタロシアニン・ブルー-BR				レジオ・グリーン-G		
レジオカラー	レジオ・ブルー-R-10		レジオ・ブルー-KP-25		Heliogen Green 8680	Heliogen Green 9360	Paliogen Violet 5890
BASF	Heliogen Blue 6840	Heliogen Blue 6902	Heliogen Blue 7080		Irgalite Green GLN	Irgalite Green GG	Hostaperm Violet RL
CIBAGEIGY		Irgalite Blue BCA	Irgalite Blue GLSM		Hostaperm Green GG	Hostaperm Green 8G	Indofast Violet B-4016
HÖCHST		Hostaperm Blue A2R	Hostaperm Blue B2G		Palomar Green G-5000	Palomar Green G5406	Monolite Violet RN
HARMON		Palomar Blue B-4707	Monastral Blue BG		Monastral Green GN	Monastral Green 6YS	
ICI	Monastral Blue BX	Monastral Blue LEX	Monastral Blue BT-413-D		Monastral Green GT-751-D		
Du Pont							

からの積極的な対応や見直しが必要になって来ている。今後、用途の拡大に伴い、新しい化学構造を持つ顔料の製造や従来の技術の改良により、新しい適性賦与された顔料を作り出すべく、研究開発が進められるであろう。

なお、本講末に代表的な市場商品名、及び製造メーカー名を付表にまとめた。参考にしていただければ、幸いである。

文 献

- 1) 色材協会:「色材工学ハンドブック」, 朝倉書店 (1973)
- 2) 日本顔料技術協会:「最新顔料便覧」, 誠文堂新光社 (1977)
- 3) 桑田 勉:「新しい工業材料の科学有機顔料」, 金原出版 (1968)
- 4) T. C. Patton: Pigment Handbook, Vol. I, John Wiley & Sons (1973)
- 5) Colour Index, 3rd Edition, Vol. 1~5 (1971)
- 6) J. M. Robertson: *J. Chem. Soc.*, 136, 615 (1935)
- 7) J. M. Robertson: *ibid.*, 137, 1736 (1936)
- 8) M. T. Robinson, G. E. Klein: *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 6294 (1952)
- 9) たとえば, U. S. P. 2770629
- 10) たとえば, Brit., P. 912526
- 11) たとえば, U. S. P. 3160635
- 12) 特開昭 52~84231
- 13) 特開昭 48~725
- 14) 特公昭 40~42512
- 15) U. S. P. 3051721
- 16) F. H. Moser, A. L. Thomas: Phthalocyanine Compounds, (1963) Reinhold Publishing Corporation,
- 17) Brit. P. 464126
- 18) たとえば, Brit. P. 322169
- 19) たとえば, U. S. P. 2197458
- 20) たとえば, 特公昭 34~1192
- 21) たとえば, U. S. P. 2197458
- 22) たとえば, 特公昭 36~12277
- 23) たとえば, 特公昭 33~7547
- 24) 関口: 工化, 70, 499 (1967)
- 25) たとえば, U. S. P. 2556728
- 26) たとえば, 特公昭 45~6708
- 27) たとえば, U. S. P. 2833782
- 28) U. S. P. 2213517
- 29) G. S. P. 946560