顔料工業界の展望とその技術的動向

中 村 隆 寿*

Prospect of the Pigment Industry and its Technicel Trends

Takahisa NAKAMURA

最近世人の色彩に対する関心が非常に高まってきた。巷の雑誌一つを手にとって見ても、店頭の前窓を覗いても亦婦人の服飾の様子を見ても直ぐにそれを感じしめられる。この色を与えるものは申すまでもなく染料、顔料である。顔料はすでにわれわれの生活環境の中に溶け込んでいきわめて密接不離の間柄にあり、今日の各種製品は顔料なくしてはなり立たないと言ってもよい位である。

しかるに一般の顔料に関する認識はきわめて薄く、ほとんど無関心であり、顔料技術者も他の部門に比しきわめて少ない。だがわれわれの日常生活に重要であることは否むことはできない。

有機合成化学においてこの問題を取り上げられたのもそこらに意図が存するであろうと推察される。切角のご依頼であるので紙上の意味において菲才をも省みず、ならなかのお役にも立つべしと拙文を草す所以である。ご叱正を得ば幸とするところである。

I. 業界の展望

顔料の製造業者は決して少なくはない。とりわけ無機顔料の業者は多く、しかも近畿以西にかたより、その分布の状況は表1の如くであり、有機顔料の事業者は割合に少い。

表1 顔料製造業者の分布

	中部以東	近畿以西	計
無機顔料	18	27	45
有機顔料	6	5	11
合計	24	32	56

顔料の生産は年々順調なる伸長を示し、5年間に約2倍に達し他の産業とほぼ同様な歩調をたどっている。その明細は表2,3に示す如くである。

* 東洋インキ製造(株)(東京都中央区京橋2丁目6)

II. 顔料技術の動向

顔料は使用時には粒子の状態にて用いられ、その粒子の状況、色度、陰蔽力、その他の耐性が作業、製品価値に大きな影響を及ぼすのである。無機顔料においてもこれらの問題につき解決すべき点が多く残されているが、今日の顔料技術は主として有機顔料に向けられており、より高度の技術が要請せられているのである。以下有機顔料の分野につき最近の動向を述べることにする。

印刷インキ、塗料、顔料擦染剤などの中での顔料粒子の大きさは $0.1 \sim 10 \mu$ であり、有機顔料1分子の大きさは $10 \sim 20 \text{ \AA}$ であるから、1個の粒子は $10^2 \sim 10^4$ 個の分子からなっている。それ故色相、濃度、耐光性、耐溶剤性、吸油量等の顔料的性質は化学構造ばかりでなく粒子の大きさ、分布、形、結晶形、表面状態等にも影響されるので、有機顔料の生産管理の研究には粒子、結晶形態等につき考慮せられねばならぬ。その理論的解明はきわめて困難であって、今日個々の顔料について経験から概念的に推察されているに過ぎない。たとえばある条件で作られたスルホン化銅フタロシアニン染料とそのレーキの色特性値は表4の如く主波長、純度はほとんど同じであるが、明度を異にするためにわれわれの感覚としてはかなり鮮明さに差異を感じる。前者は水溶液として

表4 スルホン化銅フタロシアニンスルホン酸染料及びレーキの色特性値(一例)

	主波長 (m μ)	純度(Pe) (%)	明度(r) (%)
染料水溶液(pH=7.5)	484.3	61.0	42.3
同上レーキ	484.5	61.0	25.0

図1

表2 無機顔料生産需要表

(単位 t)

品名	昭和29 (4/29~3/30)		昭和30 (4/30~3/31)		昭和31 (4/31~3/32)		昭和32 (4/32~3/33)		昭和33 (4/33~3/34)	
	生産	需要	生産	需要	生産	需要	生産	需要	生産	需要
亜鉛華	14,139	11,283	13,695	11,127	19,567	14,250	24,156	17,911	26,255	16,911
鉛丹	2,552	2,880	2,687	2,561	3,220	3,131	3,627	3,204	3,621	3,498
鉛白	836	753	819	811	971	956	1,196	1,101	1,036	1,018
リサージ	2,849	2,804	2,975	2,785	4,163	4,110	3,708	3,314	5,004	4,659
リトボン	3,579	3,272	3,198	3,109	4,067	4,192	3,794	3,513	3,149	3,298
酸化チタン (アナターゼ型)					15,876	15,660	20,507	19,492	20,594	20,876
〃 (ルチル型)					7,047	6,686	10,049	9,093	9,870	10,064
〃 合計	9,606	9,378	17,292	17,405	22,923	22,346	30,556	28,586	30,464	30,940
カーボンブラック (ラバー用)					9,757	10,023	12,353	11,769	12,922	13,159
〃 (カラー用)					1,440	1,327	1,490	1,494	1,413	1,488
カーボンブラック 合計	7,252	7,118	7,780	7,905	11,197	11,350	13,843	13,263	14,335	14,647
弁柄	3,888	3,799	4,019	3,996	4,916	4,924	5,857	5,796	5,983	6,012
紺青	940	884	968	997	1,111	1,110	1,083	1,049	1,158	1,135
群青	158	153	200	199	258	239	275	248	270	288
黄鉛	2,648	2,383	1,169	2,953	3,993	3,753	6,267	4,039	3,889	3,710
染色レーキ	709	434	749	508	809	568	848	576	755	578
モリブデン赤	207	206	236	237	302	299	351	348	373	366
シンクロメート	106	106	147	146	227	223	325	323	338	337
硼酸マンガン	65	63	97	95	94	97	145	144	162	161
硼酸鉛	208	209	272	269	335	334	435	432	389	383
合計	49,742	45,125	56,303	55,103	78,153	71,882	98,466	85,847	91,181	87,941
	100		112		156		196		182	

の色特性値であるに反して、後者は粒子としてのそれであるから入射光線の反射吸収透過等が複雑になり(図1参照)吾人の眼に入る反射光には種々の散乱光を含み、拡散反射しかつ入射光のうちで着色層に吸収される量が多いので鮮明さの低い色として感ずる。

近年顔料染染、プラスチック着色等の発展にともない耐光性、耐溶性性、耐熱性、分散性等の顔料的性質の優れた高級顔料が要望され、スレン系、ジオキサジン系、キナクリドン系顔料がしだいに使用されるようになった。本文においては(1)不溶性アゾ顔料、(2)アゾレーキ、(3)フタロシアニン類、(4)ジオキサジン、キナクリドン系、(5)スレン系について最近の傾向を紹介する。

1. 不溶性アゾ顔料 不溶性アゾ顔料とは $-\text{SO}_3\text{H}$ や $-\text{COOH}$ 等の水可溶性基を有しないアゾ色素でいわゆる“Pigment Dyes”に属する。工業的にはカップラーとして β -ナフトール、ナフトール As 類、アセト・アリリド、フェニルメチルピラゾロン類を用いたものが重要である。

同一化学構造にてもカップリング条件や後処理の方法

によって異なった顔料的性質を有するものが得られる。その原因は水素結合形成による構造上の変化に基因する場合⁽¹⁻³⁾ や粒の大きさ、分布の相異による場合⁽⁴⁻⁷⁾ 或は結晶形態の相異による場合⁽⁸⁾ 等がある。

カップリング条件はジアゾ化合物の安定度、カップリング速度等を考慮して決定されなければならないが⁽¹⁾、カップリング後ピグメンラリーを加熱することによって

図2 結晶転移図

表 3 顔料生産需要表

品名	昭和29(4/29~3/30)				昭和30(4/30~3/31)				昭和31(4/31~3/32)				昭和32(4/32~3/33)				昭和33(4/33~3/34)			
	生産	需要	自家消費	生産	需要	自家消費	生産	需要	自家消費	生産	需要	自家消費	生産	需要	自家消費	生産	需要	自家消費		
Brill. Carmine 6B	188,646.2	103,324	61,192	203,487	128,481	70,811	207,416	138,093	76,303	199,390	124,983	70,666	242,186	154,865	86,773	242,186	154,865	86,773		
" " 3B	20,778	17,624	1,408	34,107	28,742	7,361	38,459	29,424	8,637	45,747	36,008	9,599	63,613	43,626	18,327	63,613	43,626	18,327		
" " BS	6,472.3	5,453	900	6,591	5,179.8	1,214	7,729	6,428	1,412	4,700	3,486	1,012	3,076	3,022	1,184	3,076	3,022	1,184		
Lithol Rubine BKL (T)	622	320	302	655	202	353	430.5	3,311	1,650	1,660	1,372	1,509	2,599	1,285	1,414	2,599	1,285	1,414		
Brill. Scarlet G	34,373.5	13,562	18,214.5	46,353.1	20,696	24,935.1	43,530.5	14,367	31,551.5	39,966	13,867	26,589	45,260	19,891	26,458	45,260	19,891	26,458		
Brill. Fast Scarlet	5,446	5,242.1	684	7,890.3	7,330	651.3	5,758	3,664	1,882	5,904	2,244	3,705	10,601	3,235	7,137	10,601	3,235	7,137		
" " D	286,275.8	159,928	120,155	382,076.6	220,307	140,618.4	414,131.4	259,965	158,507.4	418,246.4	261,398	159,489	453,576	288,576	157,376	453,576	288,576	157,376		
Lake Red C	53,093.4	43,280.4	10,533.2	62,016.1	51,977.8	9,335.5	70,816	61,015	9,551	60,906.4	55,392	5,046	81,726.6	67,918	5,839	81,726.6	67,918	5,839		
" " 4R	37,510.9	31,977	4,535.5	41,688.4	34,564	1,464.7	54,236	46,401	10,251.6	56,884	46,233	8,539	62,984	52,845	13,297	62,984	52,845	13,297		
Lithol Red R	1,632	852	751	3,138	1,679	522	2,730	3,782	121	5,273	4,610	40	3,474	3,706	219	3,474	3,706	219		
Brill. Red GG	2,004	2,599	341	4,312	4,312	324	6,084	6,288	79	5,777	4,906	143	6,190	6,437	24	6,190	6,437	24		
Permanent Red 5R	1,625	6,520	194	1,667	1,363	324	0	3,937	0	1,612	1,532	0	6,812	6,552	37.5	6,812	6,552	37.5		
Para Red	1,321	1,185	196	5,263	4,986	773	0	3,937	772	101	1,409	258	5,829	2,203	3,771	5,829	2,203	3,771		
Rubber Red TR	1,784	1,394	136	976	703	773	673	72	—	1,293	1,093	56	—	—	—	—	—	—		
Fast Red 10 B	74	201	0	292	286	6	79	72	—	1,293	1,093	56	—	—	—	—	—	—		
Pyrazolone Red	176	131	0	679	637	0	1,380	1,217	8	1,293	1,093	56	—	—	—	—	—	—		
Lionel Red 2 B	1,873	309	1,207	4,669	4,336	3,306	10,323	2,608	6,903	15,637	10,644	4,336	19,742	14,201	4,880	19,742	14,201	4,880		
Watching Red	6,774.9	4,609	2,575	18,179.8	13,607	4,104	29,101	22,967	5,151	46,932	30,295	16,236	75,538	48,565	24,098	75,538	48,565	24,098		
Lake Orange	4,475	10,973	1,363	17,791	16,220	962	20,988	17,424	660	10,988	13,882	160	15,626.5	15,353	602	15,626.5	15,353	602		
Oriental Orange S	3,027	152	2,875	4,219	876	3,343	4,051	0	4,041	2,628	20	2,608	2,893	240	2,653	2,893	240	2,653		
Pyrazolone Orange	0	0	0	479	372	165	0	32	—	2,036.6	—	—	—	—	—	—	—	—		
Naphthol Orange	2,717.6	0	2,801	3,145.4	0	2,984.9	2,112.5	0	2,036.6	2,543	0	2,772	1,647	0	1,531	1,647	0	1,531		
Benzidine Orange	1,627	716	1,053	3,657	1,536	1,984	7,643	3,778	3,594	15,637	10,644	4,336	19,742	14,201	4,880	19,742	14,201	4,880		
Fast Orange	1,109	0	913	951	310	443	3,379	505	2,642	2,829	263	2,298	2,531	1,047	1,808	2,531	1,047	1,808		
Vermilion #1	16,354	18,100	130	24,759	24,483	53	20,774	21,678	0	18,774	19,206	0	17,919	17,305	604	17,919	17,305	604		
" #2	2,700	2,130	0	900	1,490	270	2,500	2,543	0	200	460	0	2,300	2,090	0	2,300	2,090	0		
Fast yellow 10 G	43,654.8	37,514.5	6,898	63,905.7	55,366.1	7,918	65,212	53,301	9,500	81,890	67,346	10,748	91,630	75,065	18,396	91,630	75,065	18,396		
" G	10,635	8,821	1,890	14,515	8,916	3,625	19,513	12,873	6,845	17,310	9,287	7,041	20,646	12,002	9,559	20,646	12,002	9,559		
Benzidine yellow	43,971	24,469	19,419	83,306	46,427	33,167	186,866	100,947	82,510	215,862	119,888	98,629	306,257	174,734	125,444	306,257	174,734	125,444		
Pigment Green	14,390	14,646	0	9,642	9,825	16,063	588	579	0	6,915	6,135	0	3,900	4,417	0	3,900	4,417	0		
Phthalocyanine Green	32,304.5	20,262	10,395	40,302	23,765	16,063	53,445	37,240	16,480	69,017.3	42,393	23,167	104,410	59,284.5	48,990	104,410	59,284.5	48,990		
Benzidine Green	2,796	2,796	2	3,586	3,571	44	4,435	4,439	0	8,965	8,379	241	11,967	11,067	602	11,967	11,067	602		
Cyanine Green BX	4,196	4,063	127	1,637	1,631	71	1,377	1,346	—	3,591.5	3,331.5	62	5,981	5,981	0	5,981	5,981	0		
Fast Green 4B	90	131	1	83	111	0	1,377	1,346	—	3,591.5	3,331.5	62	5,981	5,981	0	5,981	5,981	0		
Fast light Green	625	197	428	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
Phthalocyanine Blue BS	157,824.8	64,771.9	89,531.5	241,102	107,233	127,337.4	249,926.2	133,540	120,354.2	321,393.8	163,100.8	144,659	423,843.3	235,088.3	184,083	423,843.3	235,088.3	184,083		
" BS2	421,851.6	322,515	85,695.2	546,532.6	416,052	124,673.9	556,009.5	419,507	154,645.8	533,020	391,107	146,502	499,512	381,829	111,740	499,512	381,829	111,740		
Fast Sky Blue 10 B	69,076	60,602.1	9,135.2	88,758	70,902.9	17,344.5	87,002.5	70,550	18,948.5	73,288	58,498	14,241	66,533	57,231	11,157	66,533	57,231	11,157		
Lake Bordeaux 10 B	2,088	1,300	788	6,781.3	6,432	64	9,827	8,913	1,024	4,384	4,150	117	7,920	7,524	—	7,920	7,524	—		
" 2R	3,985	4,192.3	49	1,960	6,320	1,417	6,320	220	43	1,060	658	402	—	—	—	—	—	—		
Brill. Bordeaux	588	0	588	1,960	6,320	1,417	6,320	220	43	1,060	658	402	—	—	—	—	—	—		
Bon maroon	5,610.2	3,976	870	14,188.8	12,554	1,449	19,028	16,789	1,813	20,221	18,398	1,525	23,484	23,151	850	23,484	23,151	850		
Diamond Black	14,624.3	14,443	0	16,450.7	16,267	43	25,052	25,355	9	35,227	35,030	0	44,915	43,935	1,476	44,915	43,935	1,476		
Others	8,355	5,096.5	2,516	16,710	14,664	3,015	28,344	20,823	7,608	53,985.5	31,376	17,783	91,474.5	44,202	51,314	91,474.5	44,202	51,314		
Lithol Rubine SKL	—	—	—	352	270	182	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
Valean Red	—	—	—	1,365	86	87	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
Fast Red	—	—	—	213	245	1,120	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
Benzidine Red	—	—	—	74	0	74	174	15	119	208	200	48	1,020	210	810	1,020	210	810		
Oriental Red	—	—	—	208	0	208	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
Benzidine yellow GTR	—	—	—	995	995	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
Permanent Red R	—	—	—	—	—	—	2,504	2,491	173	1,754	1,693	15	1,976	1,284	328	1,976	1,284	328		
Azona gallow	—	—	—	—	—	—	2,900	2,491	200	1,380	1,370	299	1,441	1,700	0	1,441	1,700	0		
Cyan peacock Blue	—	—	—	—	—	—	386	87	229	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
Green Red 1S	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
" " BB	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
" " 3B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
Fast Blue 2S	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
合 計	1,584,092,951	996,186,251	461,897.4	2,108,658	1,463,998.1	626,397.9	2,383,730.7	1,668,078	748,765.4	2,524,734.5	1,711,727.3	789,277	2,966,345.9	2,013,616.8	939,738.5	2,966,345.9	2,013,616.8	939,738.5		

いちじるしい色相の変化が起る場合⁵⁾とそれほど変化しない場合⁶⁾とがある。Pratt はクラスター説によってこの変化を模型的に説明している⁹⁾。

結晶形態の変化はたとえばファストレッド 3 GL ベースとナフトール AS-OL とをカップリングして得られる顔料 (1) はクロロホルム、トリクロルベンゼン、テトラクロルエタン、アセトン等の溶剤にて処理すると図 2 に示す如く β -phase に転移し、耐光性、ベヒクルとの湿潤性が向上するという⁸⁾。

G Bleisch はパーマネントレッド 4 R (2) パーマネントレッド 2 R (3)、ハンザエロー G (4) などをクロロホルム溶液より注意深く結晶せしめ、その結晶の天然色顕微鏡写真を撮影している¹⁰⁾。

顔料はその製造法により顔料的性質が異なってくるのでいろいろの処理がほどこされ用途に適した性質が付与せられる。最近の有機顔料の傾向はかかる用途適性付与のための研究が盛んである。たとえばベンジジンレッドの製造時においてオイルエマルジョンの添加¹¹⁾やカップリングを事実上無水の状態でばけく混合かくはんして行いきわめて微細な粒子を作ること¹²⁾が提案されている。

また一方耐光性、耐薬品性、耐熱性等の改良についての化学構造上よりの研究も最近特に活潑である。就中ベンジジンエローやナフトールカラーの耐光性、耐溶剤性の改良に対する報告が多い。

ベンジジンエローやナフトールカラーは有機溶剤に対してブリードしやすいという不溶性アゾ顔料としての共通の欠点があるためにポリ塩化ビニルその他のプラスチックの着色剤として使用するために大きな障害となっている。これら顔料の研究改良法に関する傾向を表 5 に示す。

ベンジジンエロー類は耐光性向上のためにアセトアセトアニライドのベンゼン核の -2, -4 位を $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$ で置換する方法¹³⁾ (No. 3, 4) やベースにさらに Cl を導入すること¹⁴⁾ による方法が試みられており、耐溶剤性改良については 4 位に $-\text{Cl}$, $-\text{NHCOCH}_3$ (No. 3), $-\text{NHCO}-$ (No. 5) を導入することにより、またベース類は 3,3'-ジクロルベンジジンにかわり、

(No. 2) を用いることによって達せられるという。

この系統に属する商品としてクロモフタル¹⁵⁾、イルガライト¹⁶⁾、パーマネントエロー HR (5)¹⁷⁾ がある。

ナフトールカラーについては、フッ素含有のある種のものは耐光性が優れていることが報告されており¹⁹⁾、耐溶剤性の改良にはベンジジンエローの場合と同様 $-\text{NHCO}-$ 基の導入が試みられている (No. 9, 10, 11, 12, 13)。

2. アゾレーキ アゾレーキとは $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ 等の水溶性基を有するアゾ色素をカルシウム、バリウム、マンガン、コバルト等の水溶性塩類で水に不溶性として (この操作をレーキ化という) 得られる顔料である。

アゾレーキはレーキ化によって結合する金属の量、金属の結合状態等の化学的要因が複雑であり、均一な製品を得ることは困難である。アゾ色素には水に完全に溶解するものと難溶性のものとがある。前者は後者に比較すると、色素の物理的原因によるレーキ化の複雑さは少ないだけに各ロット間の変動は割合に少ないが、後者は色素自体の結晶形態、粒子形態等がレーキ化後の顔料の性質にまで影響を及ぼすから顔料の合成条件の検討や製造におけるロット間の変動を探索するためには、色素の合成条件、さらにジアゾ化の条件までに関連性を見出さねばならない。この種のものに属する代表的な顔料はレーキレット C (6)、ウォッチングレッド (7) 等である。

たとえばレーキレット C の色素は C 酸のジアゾ化、 β ナフトールとのカップリング条件によって図 3-1, -2 に見られるような結晶形態のちがいがあり、これらから作られたレーキもまた図 4-1, -2 にみられるごとく粒子の大きさに差を生じ、-1 は -2 に比べると不透明でマストーンは黄味である²⁰⁾。

表 5 不 溶 性 ア ゾ 顔 料

No.	組 成		特 許 ・ 文 献	色	備 考
	ベ ー ス	カ ッ プ ラ ー			
1	$R_1, R_2 : CH_3, C_2H_5$	CH_3COCH_2CONH- $X, Y, Z : Cl, OCH_3, NHCOCH_3$	<i>BP</i> 778,131 <i>JSDC</i> 73 447 (1950)	黄	耐光性, 耐溶剤性良好, ラッカーに適す。
2		CH_3COCH_2CONH-	染料染色年報Ⅲ p.176 <i>Deutsche Farben</i> <i>Zeitschrift</i> 7 253 (1955)	黄	耐光性, 耐溶剤性, 耐熱 性耐絶縁性 良好, ポリ 塩化ビニールに適す。
3		CH_3COCH_2CONH- $X : \text{ハロゲン}$ $Y : \text{ハロゲン}, NHCOCH_3$ $Z : OCH_3, OC_2H_5$	<i>BP</i> 791,164 (1958) (Ciba) <i>JSDC</i> 74 435 (1958)	黄	耐光性, 耐溶剤性良好, ポリ塩化ビニールの着色 に適す。
4		CH_3COCH_2CONH- $R : CH_3, C_2H_5$ $X : H, OR$ $Y : Cl, OR$	<i>DRP</i> 251,479 <i>USP</i> 2,739,146 <i>BP</i> 774,676 <i>BP</i> 775,355 <i>JSDC</i> 73 403 (1957)	黄	耐光性 良好。
5		CH_3COCH_2CONH- $O C_2H_5$	<i>SP</i> 331,213 (1958) (Ciba)	ゴールド オレンジ	耐溶剤性 良好。 ポリ塩化ビニール着色用。
6	CH_3COCH_2CONH-		<i>USP</i> 2,858,303 (1958) (Gergy)	黄	ノンブリーデング, 耐光 性, 耐マイグレーション 性 良好。ポリ塩化ビニ ール用に適す。
7		CH_3COCH_2CONH-	<i>USP</i> 2,798,064 (1957) (Ciba) <i>SP</i> 211,047~311,051	黄	ポリ塩化ビニール用。
8	$X : H, Cl, \text{アルキル}$ $\text{アルコキシ}, CHO$	$X' : H, Cl, \text{アルキル}$ アルコキシ	<i>GP</i> 950,002 (1957) (Höchst)	黄	耐光性 良好。 ポリエステル用。
9	$X, Y, Z : H, \text{ハロゲン}, \text{アルキル}, \text{アルコキシ}, \text{ニトロ}$	$R : \text{ベンゼンラジカル}$ (例 AS-OL, AS-ITR)	<i>USP</i> 2,849,438 (1958) (Bayer)	オレンジ マルーン	耐光性, 耐溶剤性 良好。 ラッカー, オイルペント, 印刷インキ原着用。
10		<i>BP</i> 780,031 (1957) (Ciba) <i>JSDC</i> 73 477 (1957)	赤カッ色	ポリ塩化ビニール用。	
11			No.2 と同じ。	赤	No.2 と同じ。

No.	組 成		特 許 ・ 文 献	色	備 考
	ベ	ス カ ッ プ ラ ー			
12			No. 2 と同じ。	赤	No. 2 と同じ。
13			GP 785,672 (1957) 965,917 (1958) (Bayer)	赤	耐溶剤性 良好。 ラッカー, 印刷インキ用。
14			FP 1,007,436 (1952) BP 679,275 BP 695,334	赤	ノンブリーディング, ノンブルームング, プラスチック, ラバー, ワニスラッカー等に適す。
15			USP 2,783,225 (1957) (Höchst)	青〜緑	耐光性 良好。
16	芳香族アミン (例)		USP 2,838,486 (1958) (Ciba)	赤	ポリ塩化ビニール用。

-1

-1 (図 3-1 よりの顔料)

-2

-2 (図 3-2 よりの顔料)

図 3 レーキレッド C 染料
(×20,000)図 4 レーキレッド C
(×20,000)

カップリング直後

カップリング後 64°C
に加熱 カップリング後 pH=7
としたもの図 5 ウォッチャングレッド染料
(×117)表 6 ウォッチャングレッド色素の溶解度²³⁾

No.	試料の状態	20°C(%)	40°C(%)	70°C(%)
1	カップリング 後加熱せず	pH=8.6 0.69(針)	pH=8.6 1.06(針・ 粒)	0.43(粒)
2	カップリング 後 pH=7.72... 64°C に加熱	0.19(粒)		0.45(粒)
3	カップリング 後加熱せず pH=7.0 に調 節	0.13(針)		0.30(針)
4	No. 3 を pH= 10.2 とし加 熱		0.52(粒)	

またウォッチャングレッドの色素はカップリング条件、カップリング後の加熱の有無、pH の変化によって表 6、図 5 に示したごとく溶解度、結晶形態のちがいがある²¹⁾。

このように水難溶性色素のレーキ化については、その条件によって顔料的性質の異なったものが得られる。

Pratt は顔料としての構造として Lake Red C, Lake Red D, Lake Red P 等に対して おのおの (8), (9), (10) の構造を推察している²²⁾。

レーキ化金属は通常 Ca, Ba, Sr, Mn, Co, Ni 等が使われるが、Zr レーキの顔料もある。たとえば

塩による塩基性染料、酸性染料のレーキ化が報告されている^{25, 26)}。

最近のアゾレーキの傾向は表 7 に示した如く、C 酸の $-\text{CH}_3$ 基を $-\text{C}_6\text{H}_5$ 基にかえて耐光性を改良する試み (No. 17) やジクロル体による耐光性向上をはかっている (No. 18)。特に興味あるは AS 類をカップラーとしジスルホン類、C 酸およびその異性体等をジアゾ成分とする染料を Ca, Sr, Mn 等のレーキとし耐光性のすぐれたものを得ようとしていることである (No. 19, 20)。

従来使用されているアミン類にはジクロル体、ジスルホン酸体はほとんどなかったが最近積極的に取り上げられているのは注目すべきである。

その他クロム錯塩を作った後 Mn レーキとする (No. 23) ことや、よく知られている Green gold^{27, 28)} およびその同属体の金属錯塩アゾレーキは今後進展する可能性がある。

3. フタロシアニン顔料

i. 構造、結晶形態 銅フタロシアニンの構造は Robertson²⁹⁻³²⁾ らの X 線解析による研究から原子間距離が明らかとなった。Kendall³³⁾ によれば α -型と β -型³⁷⁾ の赤外吸収スペクトルのいちじるしい差異は α -型で 730 cm^{-1} の吸収帯が β -型で 720 cm^{-1} に対応すること、 α -型と β -型の結晶構造の差は結晶面内で分子配列が異なり、スペクトルの差は分子間力が相互に異なることによるとして説明している。

その分子配列は図 6 に示す如く β -型の分子配列から α -型の分子配列に転移するには $5\text{ \AA}$ の移動と 25° の回転が必要であると述べている³⁴⁻³⁶⁾。

メタルフリーフタロシアニンに α -, β - および γ -型

表 7 ア ゾ レ ー キ

No	組 成		特 許 ・ 文 献	色	備 考
	ベ ー ス	カ ッ プ ラ ー 金 属			
17			Ca, Ba <i>USP 2,796,415 (1957)</i> (Sherwine)	赤	Ba レーキが重要。アルキッド中での透明性大。耐光性は Lake Red C より良好。耐ブリード性良好。
18			Ba, Ca, Sr <i>USP 2,754,294 (1956)</i> <i>JSDC 24 435 (1958)</i> (Am. Cyanamid)	オレンジ 赤	耐光性良好。
19			Ca, Sr <i>BP 797,850</i> <i>JSDC 14 713 (1951)</i> 特公 昭32-7535 (Geigy)	赤	耐光性良好。 塗料(焼付)として適す。
20			Mn <i>GP 949,077 (1956)</i> (BASF)	赤	耐光性, 耐溶剤性優秀。
21			Mn, Ca, Ba, Sr, Pb, Zn, Cr <i>USP 2,821,525 (1958)</i> <i>BP 751,447</i> <i>USP 2,765,300 (1956)</i> <i>USP 2,694,055 (1954)</i> (Sherwin, Am. Cyanamid)	オレンジ マルーン	耐熱性, 耐光性 良好。 自動車用塗料, 印刷インキ。
22			Ca, Mn <i>USP 2,744,027 (1956)</i> (Dupont)	赤	
23			Cr 錯塩 Mn レーキ <i>BP 776,873 (1957)</i> (I.C.I) <i>USP 2,649,889 (1953)</i> (Dupont)	マルーン	1:2 型クロム錯塩→Mn レーキ N/C, Al 粉と併 用しても着色せず。
24			Ca, Ba, Sr <i>USP 2,808,400 (1957)</i> (Dupont)	赤	耐光性優秀。 耐ブリード性良好。

の結晶形態が知られている³⁸⁾が銅フタロシアンinについても同様 γ -変態が発表されている³⁹⁾。

無水フタル酸中で塩素化して得られる高塩素化銅またはメタルフリーフタロシアンinの Crude⁴⁰⁾は α -

型⁴¹⁾で、これをアシッドペーステングすると β -型⁴¹⁾に転移する。

しかし β -型塩素化銅またはメタルフリーフタロシアンinはトリクロロベンゼン中で煮沸しても、銅フタロシ

図 6

図 7 銅フタロシアニンを無水フタル酸中で塩素化して得られた (14.3 Cl) 高塩素化銅フタロシアニンの X 線回折図 (CuKd/Ni)

図 8 メタルフリーフタロシアニンを無水フタノール酸中で塩素化して得られた (13.5 Cl) 高塩素化メタルフリーフタロシアニンの X 線回折図 (CuKd/Ni)

アニンの β -型が α -型に転移するごとく完全には α -型に転移しない。

図 7 および 図 8 に高塩素化銅およびメタルフリーフタロシアニンの X 線回折図を示す⁴²⁾。

β -型銅フタロシアニンはトルエン、キシレンの如き芳

香族有機溶剤中で α -型に転移し、着色力の低下、色相の変化をもたらすために、いわゆる溶剤安定型銅フタロシアニンの製造法に関して後述の如く種々の方法が考案されているが最も一般的な方法は 4- または 5-クロル銅フタロシアニンによる改良法である。

3-クロル, 4-メチル銅フタロシアニンは芳香族有機溶剤中で結晶転移を起すが、4- または 5-クロル銅フタロシアニンは Cl のイオン半径が分子間距離 (3.38 Å) に接近し容易に 3.38 Å の距離をとりにくくなるためであると説明されている³⁴⁾。

ii. 銅フタロシアニン 銅フタロシアニンはトルエン、キシレンの如き芳香族有機溶剤を含有するベヒクル中で結晶が成長し、着色力の低下や色相の変化を起す欠点およびこれらベヒクル中で顔料粒子が集合を起し色むら、濃度低下等をきたす欠点がある。最近の銅フタロシアニンに関する研究はほとんどの欠点の改良に集中されている。

この欠点の改良のためにとられている方向は大体次の 5 方法にわけられる。

(a) 銅フタロシアニンのベンゼン核の 4- または 5- の位置に $\text{Cl}^{43)}$, $-\text{NO}_2^{44)}$, $-\text{NH}_2^{44)}$, $-\text{SO}_3\text{H}^{45)}$, $-\text{COOH}^{45)}$, $-\text{CONH}_2^{45)}$, $-\text{P}(\text{OH})_2^{45)}$ 等の置換基を導入して非結晶性、非集合性とする方法。

(b) 銅フタロシアニンに Sn, Al, Ti, Mg^{46,47)} 等のフタロシアニンを混合して非結晶性、非集合性とする方法。

(c) 銅フタロシアニンを安息香酸アルミ⁴⁸⁾ 等でコーティングする方法。

(d) 銅フタロシアニンを AlCl_3 , TCB 中で加熱して非結晶性とする⁴⁹⁾。あるいはメチルシクロヘキサン中で銅フタロシアニンを生成し、65% H_2SO_4 中でアシッドペースティングすることによって、メチルシクロヘキサンを分子間に残存せしめ結晶転移の障害とする方法等⁵⁰⁾。

(e) α -型銅フタロシアニンを有機溶剤の存在下でボールミールリングして α -型の顔料化を行う方法⁵¹⁾。

これらの方法のうち (e) は最も著名な方法であり、ついで (a) 法、主としてクロル置換体⁵²⁾ が工業的に作られている。

(11)

(a) 法に属するものとしてフタルイミドメチル誘導体⁵²⁻⁵⁴⁾は興味がある((11) 参照)。

iii. フタロシアニングリーン 高塩素化銅フタロシアニン, 高塩素化メタルフリーフタロシアニン⁵⁵⁾, テトラフェニルフタロシアニン⁵⁶⁾, フェネラックピリジン⁵⁷⁾等があるが高塩素化銅フタロシアニンが最も多く生産されている。最近テトラクロロフタロジニトリルからヘキサデカクロロ銅フタロシアニンの製造が可能になった⁵⁸⁾。

iv. その他のフタロシアニン類 ビス(4-アミノフェニル)アミン, フタロニトリルおよびナトリウムエチラートからオレンジ~ブラウンのマクロ環フタロシアニン型が得られ(12), 顔料塗染, ゴム, プラスチックの着色に適すという⁵⁹⁾。

からそれぞれ対応するポリフタロシアニン(ブルーグリーン~グリニッシュブラック)が得られる。

またテトラアザポルフィン(13')^{63, 64)}も興味がある。

4. ジオキサジンおよびキナクルドン系顔料

i. ジオキサジン系顔料 ジオキサジン類の最も簡単な型と考えられる6,13-ジクロロ-トリフェノ-ジオキサジン(13)はアニリンあるいは*o*-アニシジンとクロラルから容易に得られる赤色物質である。

したがって種々の適当なアミン類を使用することによって多数の誘導体が得られるがその内でも(14)は耐光性, 耐溶剤性がすぐれビニル, 塗料用として使用されている^{52, 55)}ことはよく知られている。

(15)は塗料用として使用した場合, フロキュレーションがいちじるしいから, これのモノあるいはジカルボキシ, またはポリスルホン酸のアルミニウム塩(3.5~2.5%)とすることにより改良された⁶⁰⁾。

ii. キナクリドン系顔料 リニャーキナクリドン(16)は1921年 Eckert, Seidel らによりはじめて合成された赤色物質(16)で類似構造を有する(17), (18), (19)は黄色であることは興味深い。

Eckert, Seidel らは2,5-ジアミノテレフタル酸(20)を PCl_5 , AlCl_3 , または ZnCl_2 で閉環して(16)を得た。

その後 Liebermann⁷⁰⁾は(20)を硼酸の存在下で320~330°Cに加熱して(16)を得た。

同時に数種の誘導体例えば(21), (22), (23), (24), (25), (26)等を合成した。

(25)

(26)

最近 (21) の化学構造を有する赤色有機顔料が市販されるにおよび⁷¹⁾ そのすぐれた耐光性, 耐熱性, 耐溶剤性の諸性質から, 印刷インキ, 塗料, 顔料擦染, プリキ板印刷, プラスチック等の用途に色材関係者の注目をあつめている。

Dupont 社の合成法^{71, 72)} はコハク酸ジエチルエステル (27)→(28)→(29)→(30) を連続的にダウサム A 中で行い (30)→(16) をアルコール, カセイソーダの存在下でニトロベンゼン-*m*-スルホン酸ソーダで酸化するにある。

(27)

(28)

(29)

(16)

(30)

表 8 キナクリドン誘導体

誘 導 体	色
3,10-dichloro-Quinacridone	Red
2,9- " "	Red-violet
4,11-dimethyl- " "	Yellow red
2,9- " "	Red-violet
2,9-dimethoxy " "	Red-violet
3,4,10,11-tetrachloro " "	Orange-red
1,3,8,10 " "	do
2,4,9,11-tetrabromo " "	Orange
2,3,9,10 " "	red
1,4,8,11 " "	Orange
2,4,9,11-tetrafluoro " "	do
1,4,8,11 " "	do
2,4,9,11-tetraiodo " "	do
2,4,9,11-tetrachloro " "	do
2,3,9,10 " "	Yellow-red
(または 1,2,8,9)	
1,4,8,11 " "	do

また 同様な 合成法で 表 8 に示す 誘導体が 合成された^{73, 75)}。

(31) を濃硫酸で閉環すると 黄色の アンギュラキナクリドン (32) を生成する^{70, 75)}。

(31)

(32) のニトロ化合物 (33) は 黄色~だいたい色である⁷⁴⁾。

リニヤーキナクリドンは同質多像で α -, β -, γ - 変態が知られており⁷²⁾, アシッドペースティング, Dry Salt milling によって α -phase が得られる。 α -phase をジメチルホルムアミド中に浸漬するか,

(33)

少量のジメチルホルムアミド存在下で Salt-milling すると γ -phase となり, キシレンを使用して Salt milling を行くと β -phase となる。色は概して γ -phase は興味のある赤色で, β -phase, α -phase は青味のある赤色である。Cinquaia Violet R は β -phase に, Red Y, Red B は γ -phase に属する。

5. スレン系顔料 スレン系顔料

は構造的にはアントラキノン誘導体およびチオインジゴ誘導体はその大部分を占め, 一般に耐光性, 耐熱性等がすぐれているが概して高価なため今まではあまり使用されなかったが最近顔料擦料, プラスチック類の着色に用いられるようになった。

チオインジゴ系のものはチオインジゴ核にハロゲン, アルキル基, アルコキシ基等の置換されたもので, 大体赤紫系統の色相に限られているが, アントラキノン系のものでは建染メ染料系顔料が主でそれらは青色, だいたい色, 赤色, 黄色等のものが多い。

現在工業的に用いられている代表的な顔料をいくつか掲げてみる。

Indanthrene
Blue RS
(C. I. 69800)

Indanthrene
Blue BC
(C. I. 69825)

赤 色

Indanthrene Red
Violet RH
(C. I. 73385)

Indanthrene Red
Violet RRN
(C. I. 73395)

橙 色

Indanthrene
Brilliant Orange GK
(C. I. 59305)

Indanthrene
Brilliant Orange RK
(C. I. 59300)

黄 色

Anthrazen
Yellow 6 GL
(C. I. 60520)

類のアントラキノンバット染料について粉末法による X 線回折の測定を行い同質多像性を明らかにした⁷⁶⁾。

V. C. Vesce⁷⁷⁾ は Light Fast Colors としてつぎのものを上げている。

Violet : Halogenated Thio Indigo⁷⁸⁾,
Halogenated Isoviolanthrone,
Carbazole Dioxazine

Blue : Halogenated Indanthrone⁷⁹⁾,
Phthalocyanine (Red Shade),

表 9 ス レ ン 系 顔 料

No.	顔 料 名	構 造	色	性 質	用途	文 献
1	Acylamino yellow		黄	耐光, 耐熱 性大	塗 料 顔料捺 染 その他	USP 2,727,044 Off. Dig. 31 No. 419 99 (1959)
2	—		黄	耐ブリード 性良 耐光性優秀	同上	BP 795,919 JSDC 74 665
3	Perylene vermillion		赤	耐光性 } 耐熱性 } 大	同上	USP 2,543,747 Off. Dig. 31 No. 419 99 (1959)
4	Pyrrococline		赤	各種堅ロウ 度大	同上	USP 2,877,230 CA 53 10781 (1959)
5	—		赤 紫	耐 光 性 大	同上	USP 2,882,277

最近スレン系顔料とし
ては新しいものはあまり
みられないが、その一例
を 表 9 に示す。

この系に属するいくつ
かのものが同質多像であ
ることが知られる。

Warwicker は 10 種

Phthalocyanine (Green Shade)

Green : Dibenzanthrone, Phthalocyanine

Yellow : Flavanthrone⁸⁰⁾, Anthrimide

Orange : Di Bron Pyranthrone,

Halogenated Anthanthrone⁸¹⁾,

Tri Bron Pyranthrone⁸²⁾

Red : Perrylene⁸³⁾, Acridone Oxazole,

Substituted Thio Indigo

6. 顔料の生産設備 顔料の製造は開放木槽方式により十年一日の如く行われているのが現状であって他の化学部門の如き進歩は見られない。高低利用による流体輸送、密閉式鉄製造缶の利用、口過方式、乾燥粉砕方式にもとめても化学工業的に検討改善すべき問題を多く残している。近い将来顔料製造設備も近代化されるであろうことを期待するものである。

顔料のことを述べることは資料が少ないだけになかなか骨が折れる仕事である。やっとここまで纏めて見たが

何か御役に立てば本望に存するしだいである。

本稿の内容すべては当社橋爪清氏の調査、労作によるものであることを申上げてここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) A. Burawdy, *J. Oil & Colour Chem. Assoc.* **35** 303~307 (1952)
- 2) D. N. Kendall, *Proc. Indian Acad. Sci.* **12 A** 93 (1940)
- 3) 赤外吸収スペクトル, 第4集 p.71 (南江堂)
- 4) 佐久間信二, 色材 **28** [4] 143~147 (昭 30)
- 5) 橋爪清, 色材 **31** [9] 373~380 (昭 33)
- 6) 橋爪清, 色材 **32** [12] 473~479 (昭 34)
- 7) 平石文雄, 印刷局研究所時報 **5** [9] 1 (昭 28)
- 8) *USP* 2,687,410 (1954)
- 9) L. S. Pratt, "The Chemistry and Physics of Organic Pigment" p.27 (1947)
- 10) G. Bleisch, *Farbe u. Lack* **63** 341 (1957)
- 11) *BP* 778,806,768,832 (1957)
- 12) 特許公告 昭 34-2983
- 13) 有川俊一, 有合化 **16** 29 (1958)
- 14) 橋爪清ら, 色材 **33** 10~13 (1960)
- 15) Ciba 社製品
- 16) Geigy 社製品
- 17) Höchst 社製品
- 18) V. C. Vesce, *Official Digest* **31** Dec.1959 No. 419 part 2 p.63
- 19) 犬飼鑑ら, 色材 **32** No.6 1 (昭 34)
- 20) 橋爪清, 未発表
- 21) 同上, 同上
- 22) L. S. Pratt, "The Chemistry and Physics of Organic Pigment" p.130 (1947)
- 23) (針) (粒) は飽和溶液における不溶解分の結晶形態を示す。
- 24) K. Venkataramann, "The Chemistry of Synthetic Dyes" p.488 (1952)
- 25) *USP* 2,626,255
- 26) *BP* 672,922, 672,923
- 27) *USP* 2,801,996 (1957), 2,396,327
- 28) 番匠吉衛ら, 色材 **32** 484 (昭 34)
- 29) Robertson, *J. Chem. Soc.* 615 (1935)
- 30) *ibid.* *J. Chem. Soc.* 1195 (1935)
- 31) " *J. Chem. Soc.* 219 (1937)
- 32) F. R. Tarantino, *American Ink maker* Feb. 35 (1951)
- 33) D. N. Kendall, *Proc. Indian Acad. Sci.* **12 A** 93 (1940)
中村清: 赤外吸収スペクトル 第4集 p.71 (南江堂)
- 34) Brouillard, *American Ink maker* March 39 (1957)
- 35) *USP* 2,485,351
- 36) *USP* 2,615,026, 2,615,027, 2,618,642
- 37) 本稿ではアシッドペースティングで得られたものを β -型, ロバートソン型針状結晶のものを α -型と称す。
- 38) *FIAT* 1313 (PB 85172) p.300
- 39) *USP* 2,770,629 (1956); *BP* 783,634
- 40) 酸, アルカリ洗いを行って得られた, アシッドペースティング前のものを Crude とよぶことにする。
- 41) 銅フタロシアニンの針状結晶を α -型, そのアシッドペースティングした物を β -型 とよぶことにする。
- 42) 橋爪清, 未発表
- 43) *USP* 2,910,482 (1959), 2,799,594 (1957), 2,816,045 (1957), 2,626,345
- 44) *BP* 761,718 (1957)
- 45) *USP* 2,885,957, 2,816,005 (1958)
- 46) *BP* 781,239, 804,031
- 47) *USP* 2,476,950, 2,476,951, 2,615,027, 2,618,642, 2,615,026
- 48) *USP* 2,327,472
- 49) *USP* 2,618,642
- 50) *USP* 2,770,629
- 51) *USP* 2,485,351, 2,615,026, 2,615,027, 2,618,642
- 52) V. C. Vesce, *Official Digest* **31** No.419 part 2 p.121 (1959)
- 53) *USP* 2,761,868
- 54) H. T. Lacey, G. L. Roberts, "Paint & Varnish Production" April 33~38,92 (1958)
- 55) 例 Heliogen Green GG. (C. I. 74120)
- 56) 例 Heliogen Green B (C. I. 74280)
- 57) *General Dyestuff* 製品
- 58) 橋爪清, 未発表
- 59) *GP* 945,782 (1958)
- 60) W. C. Drinkard, *J. Am. Chem. Soc.* No.18 4795 (1959)
- 61) *BP* 801,488, *J. Soc. Dyers Colourists.* **74** 876 (1958)
- 62) C. S. Marvel ら *J. Am. Chem. Soc.* **80** 1197 (1958)
- 63) 特公 昭 34-633
- 64) *BP* 762,778 (1956), 763,085
- 65) *USP* 2,845,420 (1958)
- 66) *USP* 2,843,498 (1958); *J. Soc. Dyers Colourists* **75** 166 (1959)
- 67) Eckert, Seidel, *J. Pr* 210, 338 (1926)
- 68) Lesnianski; *C* **1927** I 3006
- 69) Ullmann, *Maag, Ber.* **39** 1695
- 70) H. Liebermann, *Ann.* **518** 245~259 (1935)
- 71) Dupont 社から Cinquasia Red Y, Red B, Violet R の商品名の下に市販されている。
- 72) *American Ink maker* **36** (No.6) 39 (1958), **36** (No.10) 45 (1958); *USP* 2,844,484, 2,844,485, 2,844,581 (1958); *USP* 2,821,529 (1958), 2,821,541 (1958)
- 73) *USP* 2,821,530 (1958)
- 74) 2,830,790 (1958)
- 75) 橋爪清, 未発表
- 76) J. O. Warwicker, *J. Textile Inst.* **50** T 443~447 (1959)

77) V. C. Vesce, *Am. Ink maker Jau.* 34 ~ 37 (1958)

78) 例

Indo Red MV-6632
(C. I. 73310)

79) 例

Indanthrene Blue BC
(C. I. 69825)

80) 例

Indanthrene
Yellow G
(C. I. 70600)

81) 例

Indanthrene
Brilliant Orange RK
(C. I. 59300)

82) 例

Indanthrene Orange 4R
(C. I. 59710)

83) 例

Indanthrene Scarlet R
(C. I. 71140)

「有機化合物合成法」

原稿募集についてのお知らせ

かねてから当協会で編集、発行いたしております「有機化合物合成法」は巻を重ねるごとにますます好評を頂き今後なお一層内容を充実したものと致し度く存じます。つきましては本書の原稿を下記により広く募集いたします。有機化合物の合成についてのデータをお持ちのかたはこの際ふるってご投稿ください。

はじめに化合物の名と、その合成方法の概要（反応式でもよい、収率を入れること）をハガキに書いて当協会内「有機化合物合成法」編集委員会までお送りください。重複をしらべたうえ原稿用紙をお送りいたします。

執筆についてお願い

1. ある特定の有機化合物をとりあげ、これを1項目としてその合成法をくわしく記載すること（具体的な執筆要項は「合成法」第10集もしくは第12集の巻頭に記載されておりますからご参照ください）。

2. とりあげるべき合成方法としては、なんらかの意味で特長をもっていること（たとえば収率がよいこと、ひじょうに純粋なものが得られること、操作がかんたんであること、あるいは原料がきわめて入手しやすいこと）。実験室でまちがい

なく、そのまま操作できることが確実ならば、既刊の成書あるいは報告書にある方法をもとにして、あるいは少し改良して、それをくわしく述べてもさしつかえない。

3. 合成法にかぎらず、工業製品の実験室的な精製法（たとえばキシレンの精製法あるいは天然物の分離精製法でもさしつかえない）。

4. すでに本書に採用されている項目は第12集巻末に記載されてあります。