情報記録用機能性色素

——電荷制御剤とカラーフォーマー——

佐 藤

裕*・新 村

勲*・山 口 昌 彦*

Functional Dyes for Information Recording.

——Charge Control Agents and Colorformer.——

Yutaka SATO*, Isao NIIMURA* and Masahiko YAMAGUCHI*

A review on charge control agent which is one of the additives used in the toner of electrophotographic copier or printer is described. Some informations are obtained through the synthesis of metal complex azo dyes for charge control agent. High ability charge control agent for negative charge toner is developed manufactured commercially.

We introduce Crystal Violet Lactone (CVL) and 2-Anilino-3-methyl-6-diethylamino fluoran (N-102) as representative examples of colorformer which is used for pressure sensitive copying paper and thermosensitive recording paper. Synthetic method of these compounds are reviewed with authors several technical comments.

1. はじめに

染料や顔料である色素は、繊維の染色用をはじめ、ゴムや樹脂用、更にはインキ類や塗料などの着色剤として広範な分野に利用されてきた。

近年、各種産業分野、特にエレクトロニクス関連を主体とした情報記録材料の一つとして、染料即ち有機色素のもつ機能を見直し、新しい機能を引き出す研究やそれに伴う商品開発が活発に進められている。本稿では、色素の着色機能以外の機能性を利用し、実用化に結びつけられた代表例として、情報記録システムの一つである電子写真複写機やプリンター用トナーの添加剤である電荷制御剤、更には感圧複写紙および感熱記録紙用カラーフォーマーについて紹介する。

2. 電荷制御剤

2.1. 電荷制御剤とは 電荷制御剤 (charge control agents = CCA) は、電子写真複写機やプリンターに使わ

* 保土谷化学工業株式会社中央研究所 ()

* Central Research Laboratory, Hodogaya Chemical Co., Ltd., ()

れる一種のインクであるトナーの静電気をコントロールする添加剤である。トナーにも電子写真方式によって、乾式と湿式タイプがある。トナーの種類としては図1に示すように組み合わせがある。その中で現在主流となっている組み合わせには乾式二成分一絶縁性一負帯電性トナーである。本稿では、その主流となっている乾式方法のトナー用電荷制御剤 (CCA) について述べる。

トナーは一種の粉体インクである。この粉体インクの基本構成成分は、熱可塑性の結着樹脂と着色顔料 (主にカーボンブラック) である。しかし、現在のトナーは、その性能を向上させる目的 (例えば帯電性、流動性、クリーニング性など) から、内添あるいは外添法によって各種の微量の添加剤が加えられた複合組成微細粉体と

Fig.1 Kinds and classification of toner¹⁾.

なっている。CCA は主にトナーの帯電性を制御する目的から使用されるが、トナーの帯電性は静電現象を利用する電子写真技術の基本であり、画質性をはじめ、複写機やプリンターの性能を決定づける最も重要でかつ基本的な因子である。

2.2. CCA の役割¹⁾ 帯電性を制御する CCA の要求される主な性質としては、

- ① 摩擦により極めて短時間に必要とする帯電量を与える。
- ② 連続摩擦(連続複写)においても一定の帯電量を保持する。
- ③ 種々の環境下や長期保存においても帯電量に変化を与えない。
- ④ 粉体粒子の帯電量にバラツキを与えない(帯電分布の均一化)

などをあげることが出来る。なお CCA 添加剤により帯電特性を制御する以外の方法としては、主成分である結着樹脂にあらかじめ特性基を導入させておく等、数多くの方法が知られている。しかし実用上、現在までのところ、経済性、使用の難易性、各種トナーへの汎用性などの理由から、トナー製造時に CCA を添加する方法が主流となっている。

2.3. CCA の現状 CCA は、製造工程の加熱練り込み時に通常トナー重量比、1~3% 程度添加されている。ここ数年、トナーの生産量にはほぼ比例して CCA の需要量も増大しており、最近の市場需要額は約 30 億円/年と推定されている。

現在実用化されている CCA の種類は非常に少なく、実際に用いられている主な CCA を以下にあげる。

これらの CCA の中で、色素系のもは [①], [②], [④] である。いずれの場合も従来の色素の着色機能とは異なり、各々が有する静電的な機能特性を静電記録材料へ活用させた好例と言える。

本稿では、はじめに最近の電子写真複写機やプリンターの飛躍的な普及と画質やマシン性能の向上に伴う高性能トナーの必要性から、従来の CCA よりも高性能な化合物を見い出すべく種々検討された経過について述べる。

1960 年代すでに一部の金属錯塩染料⁵⁾やニグロシン系染料が、電子写真複写機用トナーの添加剤として、複写物の画像性向上に効果があるとの事実は知られていた。

しかし、CCA の作用機構の理論的解明は、未だなされていない。その理由としては、再現性に欠ける静電気の測定値や複合多種組成体であるトナーの組み合わせ因子の多さなどから、データーの解析の難かしさなどによる

Aizen Spilon Black

TRH²⁾ (保土谷化学)

Bontron S-34

(オリエント化学)

クロム II³⁾

(キャノン)

ものと思われる。従って、実用上は経験則にもとづいて成り立っているのが実状であろう。

2.4. 新しいCCAの開発 著者らは前述の背景をふまえ、現在需要量の最も多い負電荷トナー用高性能CCAの開発を目的とし、また化合物の基本骨格を1:2型金属アゾ錯体染料系に絞り検討した。金属アゾ錯体染料系は古くから各種染料の中で着色剤として、鮮明性に欠ける反面、他種属系染料に比べ、耐光性や耐熱性に優れた特徴をもち、繊維用をはじめ、インキ類や樹脂の着色剤として商品化されているものである。トナー用CCAとして、これらの特徴が活かされるものと考え、対称型の o,o' -フェニルアゾナフトール系クロム錯体染料を合成し、スクリーニング化合物とした。

一般的な合成法を図2に示す。

o -ヒドロキシアニリン類(1)のジアゾ化反応は、通常の亜硝酸ナトリウムと塩酸により進行し、 o -位のOH基の存在によって、ジアゾニウム塩にとどまらず、環を形成してジアゾオキサイド(2)となる。2は通常のアゾニウム塩に比べ安定である反面、次工程のカップリング反応性に劣る。従って、置換基Xの種類やカップリング成分(3)類の組み合わせによっては、カップリング反応のpHや温度、反応溶媒などの選択の必要がある。

著者らは、従来の黒色系負電荷トナー用CCAとして知られているフェニルアゾナフトール系金属錯塩染料のジアゾ成分である2-ヒドロキシアニリン類の置換基(X)およびカップリング成分である2-ナフトールの置換基

Fig. 2

Table 1 Synthesis of metal complex azo dyes (5).

X	Y	$\lambda_{\max} \text{ nm}$ (in DMF)	Yield (%)
3-NO ₂	H	595	85
2,4-di-NO ₂	"	582	74
3-NO ₂ , 2-SO ₃ H	"	576	65
2-NO ₂	"	571	83
2-Cl	"	560	45
2-SO ₂ NH ₂	"	568	87
2-CH ₃	"	565	45
2-CH ₃ , 4-NO ₂	"	570	72
2,3-di-CH ₃	"	564	35
2-NO ₂ , 4-Cl	"	576	82
4-Cl, 2-NO ₂	"	576	73
2,4-di-Cl	"	582	91
3-NO ₂ , 2-Cl	"	600	71
2,4-di-NO ₂	-COOH	576	67
3-NO ₂	"	560	89
"	-COOCH ₃	578	78
2,4-di-NO ₂	"	582	83
"	-CONH-C ₆ H ₅	578	93
"	-CONH-C ₆ H ₄ -NO ₂	578	87
"	-CONH-C ₆ H ₄ -CH ₃	576	90
"	-CONH-C ₆ H ₄ -OCH ₃	578	88
"	-CONH-C ₆ H ₄ -CH ₃	576	89
H	-CONH-C ₆ H ₅	562	70
2-NO ₂	"	570	79
2-Cl	"	577	65
2-SO ₂ NH ₂	"	567	87
2-Cl	-CONH-C ₆ H ₄ -OCH ₃	576	75
2-CH ₃	-CONH-C ₆ H ₅	560	62
4-CH ₃ , 2-NO ₂	"	572	45
2,3-di-CH ₃	"	569	35
4-NO ₂ , 2-Cl	"	584	41

X	Y	$\lambda_{\max}$ nm (in DMF)	Yield (%)
3-NO ₂		593	89
"		585	91
"		592	93
2-Cl		579	72
"		578	67
"		577	45
2-NO ₂	"	571	76
"		552	85
"		573	89
2-Cl		597	62
"		580	75
2,4-di-Cl		583	89
3-NO ₂ , 2-Cl	"	596	73
2-Cl, 4-NO ₂	"	555	64

(Y)の種々の組み合わせの中から、X, Yの置換基効果によって、形成される金属錯体(5)について、高性能なCCAを合成する立場から検討した。

分子構造設計上の目標要件

- ① 結着樹脂に不溶で分散容易
- ② 生成錯体が微細で粒子径のそろったもの
- ③ 水不溶性
- ④ 毒性に問題のないもの

表1に合成結果の一部をまとめた。

合成法は実験的な方法により、ジアゾ化、カップリング反応は、いずれも水溶媒中0~5℃下で行い、金属錯塩化反応は、いずれもエチレングリコール溶媒中、クロムサリチル酸を用いて錯塩化させた。収率は2-ヒドロキシアリニン類(1)を基底とした値である。

表1の結果から、生成物のDMF中での $\lambda_{\max}$ (最大吸収波長)は550~600 nmの範囲内にあり、外観は黒色である。また無置換(Y=H)の従来品に比べ、置換基YがN-フェニルカルバモイル基のものは生成錯体が細かく、くずれやすい結晶形となった。

このことは、N-フェニルカルバモイル基の存在により、錯体形成時において、構造上の立体的なバルキー性が生成結晶に影響を与えたものと推定される。

これら合成した錯体の鉄粉キャリアーとの摩擦に対する帯電量について、置換基Yを限定し、置換基Xについてのハメット定数(σ)との相関性について調べた。

その結果を図3に示す。

図3からハメットの σ 値と帯電量の関係が、ほぼ直線関係にあることが判った¹⁾。このことは、サリチルアルデヒドアニルとポリスチレンに各種の置換基を導入させた化合物との摩擦帯電量とハメットの σ 値との関係

Fig. 3

の Gibson の報告⁶⁾と同様な傾向を示している。従って、CCA 自体の摩擦帯電量は、負電荷量に関するかぎり、1:2 型クロムアゾ錯体化合物(5)の骨格系において、置換基 X は電子吸引力のものが、高帯電付与化に有利であると言える。即ち、CCA の真の理論的作用機構が解明されていない現状はあるが、結着樹脂に CCA が分散され、粉碎して粉体となった表面に突出された CCA の作用性(角出し論)の仮説からも有効であろう。

2.5. 工業化 著者らはこれら化合物について、更に詳細に実用的 CCA の工業化を検討した。即ち、結着樹脂への添加物やカーボンをも含む複合粉体系でのスクリーニングにより、トナー用 CCA としての基本的な帯電挙動を調べ、ユーザー評価も確認し、工業化を前提とした製造の容易性、経済性等から、錯体化合物(5)系より下記に示す化合物を選定し工業化に結びつけることが出来た。

CCA の開発は有効な化合物の骨格構造の探索が重要と思われるが、合成した化合物の評価方法に非常に多くの労力が必要である。CCA の開発は理論的な作用機構が解明できないために、トライ・アンドエラーが実状である。

3. 感圧、感熱記録紙用カラーフォーマー

感圧、感熱記録紙用カラーフォーマーは、用途により、感圧色素、感熱色素とも言われている。本稿では、両者を併せてカラーフォーマーと言うことにする。カラーフォーマーは、通常無色の化合物であるが酸などと接触

すると発色する性質がある。以下、簡単にカラーフォーマーの主な用途である感圧複写紙、感熱記録紙について述べた後に、代表的なカラーフォーマーであるクリスタルバイオレットラクトン(CVL)と2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン(N-102)の合成法について公開特許をもとに紹介する。

3.1. 感圧複写紙 感圧複写紙は、1954 年米国 NCR (The National Cash Register Company) 社で開発され、ノーカーボン紙とも言われ、日本では、1962 年以降、富士写真フィルム、十条製紙、神崎製紙、三菱製紙などにより商品化された。最近になって、大王製紙が参入した。主に一般事務用複写伝票、コンピューターの連続伝票複写用紙などに使用され、日本経済の成長とコンピューター化の波に乗り急速に成長してきた。今後も年率 10% 近い成長が見込まれている。国内生産量は、約 27 万 t(s.61)で感圧複写紙用カラーフォーマーの生産量は、国内で 500~600 t/y、世界では約 2,800 t/y と見られる。カラーフォーマーのメーカーは、国内では、保土谷化学、山本化成、日本曹達、山田化学であり、日本化薬、昭和電工も新規参入している。世界では、Hilton Davis, Ciba-Geigy, BASF が主要メーカーである。

感圧複写紙は、図 4 に示す構造になっている。カラーフォーマーをオイルに溶解し、カプセル化したものを基紙の裏面にコーティングしてあり、筆圧等の圧力によりこのカプセルが破壊され、オイルが下の顕色剤と接触すると、オイルに溶解していたカラーフォーマーが発色し、複写記録が得られる⁷⁾。カラーフォーマーが発色する機構について、CVL を例として図 5 に示す。CVL が顕色剤と接触すると分子内に電子の移動が起り、ラクトン環が開裂して、イオン共鳴構造をとることによって発色する。

Fig. 4

Fig. 5

Fig. 6

3.2. 感熱記録紙 感熱記録紙は、現在ファクシミリなどに広く使用されている。これは、1964年に米国NCR社が開発したカラーフォーマー型2成分発色系である。その構造は、図6に示すようになっている。基本的には、カラーフォーマーの微粒子と顯色剤(フェノール系酸性物質)の微粒子とをバインダーで基紙にコーティングしたものである。熱ペンやサーマルヘッドの熱により、カラーフォーマーと顯色剤が融解し、反応して

発色するノンインパクト記録方式である。騒音や臭いが発生しない、記録紙が安価である、操作が簡単でメンテナンスフリーという特長があり、性能の向上とともに用途が拡大してきている。ファクシミリでは9割以上を占めており、最近ではスーパーなどのPOSラベルなどにも用いられている。

感熱記録紙のメーカーは、十条製紙、神崎製紙、三菱製紙、リコー、本州製紙、富士写真フィルムなど10社以上ある。生産量は、国内で4万t(s.61)、世界で5万5千t(s.61)と見られている。生産は急増しており、これまで年率20~50%の成長と見られる。感熱紙用カラーフォーマーの生産量は、国内で400t/y(s.61)、世界で550t/y(s.61)と見られ、カラーフォーマーのメーカーは、前述の感圧複写紙用カラーフォーマーメーカーとほぼ同じである⁷⁾。

3.3. CVLの合成法 NCR社によりCVLが合成されていらい、各社から多数の合成法が特許公開されている。

A 法

B 法

C 法

D 法

E 法

F 法

G 法

H法

その中のいくつかを(式1~8)に示す。

A 法⁸⁾は、ミヒラーヒドロールと *m*-ジメチルアミノ安息香酸とを硫酸触媒で縮合した後に、 PbO_2 で酸化し、アルカリ性で環化させ CVL を得る方法である。現在でもこのルートを改良した方法が用いられている。原料のミヒラーヒドロール⁹⁾、*m*-ジメチルアミノ安息香酸¹⁰⁾の合成法については文献を参照していただきたい。

B 法~H 法に関しては、文献¹¹⁾をあげるにとどめる。

A 法に関しては、多数の特許出願があり、縮合条件、

酸化条件について、検討が加えられている。例えば、酸化条件についてみると、ロイコ体(縮合物)の鉍酸の水溶液中で過酸化鉛、過マンガン酸カリウムのような酸化剤で処理する方法が知られているが、この方法は、黑色タール状副生物が多量生成し、CVL の収率、品質が非常に悪くなる。その後、過酸化水素、酸素、空気を酸化剤とする方法が公開されている。表2に代表例を示す。

No.1¹²⁾は、CVLL のアルカリ水溶液に、水溶性不活性有機溶剤を加えて、過酸化水素で酸化する方法であるが、

Table 2

No	実施例	摘 要	CVLL	アルカリ 又は酸	溶媒		酸化剤	Cat.	条件温度 時間	後処理法	収量 収率	品質 MP	備考
1	1	水系、苛性アルカリ	41.7 g	NaOH 4.0 g	水 400 g	—	10% H ₂ O ₂ 102 g	—	90℃ 8 hr	トルエン 再結晶	30.4 g 73.2%	178 ~180℃	粗ケーキ収 率 81.5%
	2	水-IPA 系、 苛性アルカリ	30.0	NaOH 1.5	水 150	IPA 10 ml	—	—	〃	〃	23.2 77.6	178 ~180	粗ケーキ収 率 86.0%
	3	水-EG メチ ルエーテル 系、ソーダ灰 アルカリ	30.0	Na ₂ CO ₃ 0.75	水 15 ml	EG モノ メチルエ ーテル 150	10% H ₂ O ₂	—	80 3	〃	21.3 71.2	177 ~179	粗ケーキ収 率 80.0%
	4	水-IPA 系、 ソーダ灰アル カリ	30.0	〃	〃	IPA 150	—	—	〃	〃	20.3 67.9	177 ~179	—
2	1	IPA-水系	16.0	Na ₂ CO ₃ 9.0	水 170.0	IPA 7.0	25% H ₂ O ₂ 8.0	—	92 1.5	活性炭精 製、再結 晶	13.5 84.8	175 ~178	粗ケーキ収 率 100%
3	1		260.4	氷酢 800	水 1.600	—	air 1.528	—	80 50	アルカリ 洗浄	229 88.4	174 ~178	未反応 CV LL 5.4%
	2		173.6	氷酢 660	水 1.350	—	air 1.172	—	80 28	pH 9-12 で処理	127	174 ~178	—
	3		260.4	氷酢 800	水 1.600	—	O ₂ 270	—	80 6.5	〃	240 92.6	粗CVL 158 ~168	未反応 CV LL 5.8%
	4	実施例 3 に準 ずる	173.6	—	—	—	—	—	—	〃	138 79.9	—	未反応 CV LL 3.4%

No	実施 例	摘 要	CVLL	アルカリ 又は酸	溶媒		酸化剤	Cat.	条件温 度時間	後処理法	収量 収率	品質 MP	備考
3	5		173.6	氷酢 530	水 1.050	—	O ₂ 7.7	—	80 4.5	—	144 83.3	粗CVL 163 ~166	未反応 CV LL 4.6% 氷酢酸不在 の収率 17 %
	6	実施例 5 に準 ずる	173.6	氷酢 530	水 1.050	—	O ₂ 6.5	—	90	—	143 82.8	粗CVL 161 ~163	未反応 CV LL 4.4%
	7	〃	173.6	〃	〃	—	O ₂ 7.7	サルコ ミン 5.0	5.5	—	144 83.3	粗CVL 156 ~161	未反応 CV LL 4.9%
	8		260.4	8% HCl 88	水 1.800	—	air 1.776	—	80 44	—	89 34.3	粗CVL 142 ~145	未反応 CV LL 28.5%
	9		260.4	10% H ₂ SO ₄ 216	水 1.800	—	air 1.420	—	80 44	pH 9-12 アルカリ 処理	161 62.1	粗CVL 138 ~142	未反応 CV LL 29.2%
	10		260.4	ギ酸 305	水 2.100	—	air 1.528	—	80 47	〃	87 33.6	粗CVL 156 ~158	未反応 CV LL 19.2%
	11		173.6	プロピオン 酸 530	水 1.050	—	O ₂	—	80	〃	134 77.5	粗CVL 167 ~169	未反応 CV LL 4.6%
	12		260.4	氷酢酸 800	水 1.600	—	air 710	—	80 20	〃	218 84.1	粗CVL 162 ~166	未反応 CV LL 3.8%
	13		347.2	氷酢酸 200	キシロ ール 690	—	O ₂ 286	—	80 7	NH ₃ 水中 和メタノ ール水洗 浄	95.7 27.7	粗CVL 172 ~174	未反応 CV LL 0.3%
4	73	O ₂ , サルコ ミン, クロラ ニルによる酸化	417	氷酢酸 400	クロロ ホルム 1.600	—	O ₂ 32	クロラ ニル 10 サルコ ミン 10 0.04	50	真空蒸発 乾固 メタノ ール洗 浄 (500)	393 94.7	172 ~174	
	74	〃	417	氷酢酸 60	メタ ノール 1.500	—	O ₂ 32	クロラ ニル 5 サルコ ミン 10	50	汙取, メ タノール (500) 洗 浄	372 89.5	171 ~173	
5	1	水溶性コバル ト錯体触媒	41.7	Na ₂ CO ₃ 21.2	水 1.500	—	10% H ₂ O ₂ 51	コバル ト錯体 0.03	80 1	汙別, Na OH と水 にて洗浄	41.1 98.9	181 ~183	触媒なしの 場合 CVL 収量 16.6 (40.0%)
	2	〃	〃	〃	〃	—	〃	〃	〃	〃	40.7 98.0	180 ~183	
	3	〃	〃	〃	〃	—	O ₂ 1.6	〃	90 5	〃	40.7 98.0	181 ~183	
	4	塩化コバルト 触媒	〃	NaOH 4.4	〃	—	10% H ₂ O ₂ 51	CoCl ₂ 0.4	70 1	トルエン 溶解, 汙 別・蒸留	39.8 95.8	180 ~183	
	5	酢酸第 2 銅触 媒	〃	〃	〃	—	〃	Cu・ (OAc) ₂	〃	〃	39.4 94.8	180 ~183	

溶剤回収が煩雑であり, 収率も低い。

No.2¹³⁾は, 高温下, CVLL のアルカリ性水溶液に, 過酸化水素水溶液を加える方法であるが, 副生物の生成が多いうえに, 未反応 CVLL が残存するため収率が低くなる。

No.3¹⁴⁾は, CVLL の酸性水溶液中 (pH 1.5~5.5) で, 空気, 酸素またはその混合物を用い酸化する方法である。

酸性酸化では, 酸が触媒として働き, 他の触媒を加えなくても高収率で CVL が得られる。

No.4¹⁵⁾は, 氷酢酸, クロロホルムなどの有機溶剤中クロラニルを用いて, 金属錯体の触媒の存在下に, CVLL を酸性酸化する方法であるが, クロラニルや特殊な有機溶剤を使用するうえ, 副生物が多い。

No.5¹⁶⁾は, CVLL のアルカリ金属塩水溶液を, コバル

トおよび銅化合物から選ばれた1種以上の触媒の存在下に、pH 8~14で、過酸化水素、酸素あるいは空気により酸化する方法である。アルカリ水溶液可溶型のコバルト錯体を用いると、微量で触媒としての効果があり、しかも、酸化反応終了後、析出したCVLをろ取、水洗するだけで、容易に触媒を除去でき、高品質のCVLをほ

ぼ定量的に得ることが出来る。触媒がない場合は、CVLの収率が40%に低下している。

3.4. *N*-102の合成法 1969年NCR社により*N*-102¹⁷⁾が合成されて以来、CVLと同様に、各社からいろいろな合成法が特許公開されている。その代表的なルートを(式9~13)に示す。

A法

B法

C法

E 法

A 法²⁰⁾は、KC と HMDA を濃硫酸と発煙硫酸の混合液中で縮合させて得る方法である。しかし、HMDA を用いる場合は、副反応が起こり易く、HMDA のスルホン化物を生じたり¹⁹⁾、ビスラクトン化合物が生成して²⁰⁾目的物の収率が低下して純度も低くなるという問題がある。ビスラクトン化合物は、N-102 に更に KC が反応したものであり下記の構造のものである。

95 % 硫酸中での反応が検討されており、室温では、N-102 とほぼ同量のビスラクトン化合物が生成し、90°C では、N-102 の約 10 倍のビスラクトン化合物が生成することが見い出されている。また KC 2 モルと HMDA 1 モルの反応では、ビスラクトン化合物が高収率で得られることも確認されている。

B 法²¹⁾は、2-アミノフルオラン化合物を合成し、Cu, アルカリの存在下でアリール化剤を反応させ、更に脱炭酸し、N-102 を得る方法である。高温で長時間反応のために、副反応が多く、目的物の純度および収率が低くなる問題がある。

D 法²²⁾は、KC と ADA とを縮合させ、フタリド化合物を製造し、次いで加水分解、閉環反応を行い N-102 を得る方法である。この方法は、原料として O-メチル化、N-アセチル化された ADA を用いることにより、A 法で問題となったスルホン化、ビスラクトン化合物の生成などの副反応を著しく抑制している。その結果、収率が大幅に向上し、純度も良くなっている。

E 法²³⁾は、KC と FDA とを縮合させ、フタリド化合物を製造し、次いで加水分解、閉環反応を行い N-102 を得る方法であり、ホルミル体を使用する目的は D 法と同じである。

C 法¹⁹⁾は、KC を濃硫酸に溶解後、MMDA を加え、縮合し、フタリド化合物を製造し、次いで閉環反応を行い、N-102 を得る方法である。A 法で問題となったビスラクトン化合物の生成もなく、収率は、85 % と高い。縮

合条件としては、96～97 % 硫酸中、20～25°C で、3～4.5 h 反応する。KC の MMDA に対するモル比は、1.3 が好ましく、1.0 の場合は、収率が 52 % に低下している。KC を硫酸にあらかじめ溶解し、できるだけ濃度の高い溶液とすることにより、(KC : H₂SO₄ = 1 : 18 モル比) KC と MMDA の反応速度を高め、MMDA のスルホン化する確率を減少させている。

4. おわりに

従来の着色機能を利用した色素は、歴史的にも有機化学の基礎となっており、奥行き深い物質と言われている。最近のエレクトロニクス関連の情報記録材料として着色機能以外の研究対象として取り上げられている。

本稿ではそれら着色機能以外の機能性を利用し、実用化された代表例を解説したにすぎず、現在他に実用化されているものとしては、有機光導電体、光発色、IR 吸収剤などもある。色素に対する基礎機能研究も進められており、新しい機能の発見と応用が期待される。本稿の解説の読者諸氏より、今回の内容を含めご指導やご助言をいただければ幸いである。

(昭和 63 年 10 月 4 日受理)

文 献

- 1) 新村 勲, 鈴鹿 進, 静電気学会誌, 12, 3, 223 (1988)
- 2) 新村 勲, 倉橋丈夫, 阿久沢昇, 遊田堅治, 日特公 昭 63-1994 (1988)
- 3) 木内正志, 横 勇, 日特公 昭 55-42752 (1980)
- 4) 鈴木信夫, 岡村喜久子, 杉山源平, 鈴鹿 進, 日特開 昭 62-53944 (1987)
- 5) 浜欣二郎, 末田佳久, 原崎勇次, 長谷川晴夫, 西川四良, 日特公 昭 43-20153 (1968)
- 6) H. W. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 3832 (1975)
- 7) 佐藤 裕, 色材, 61, 292 (1988)
- 8) C. S. Adams, *OSP* 2, 417, 897 (1947)
- 9) *Publication Board Report*, 25, 626; 70, 053; 矢作政吉, 遠山隆文, 盛田孝作, 日特開 昭 56-142247 (1981) R. Raue, *Ger. Offen.* 2, 820, 485 (1979)
- 10) 鮎沢 忠, 中島正人, 日特開 昭 57-81444 (1982); J. H. Bright, J. L. Jr. Schmitt, *Ger. Offen.* 2, 930, 616 (1980); 小西 健一, 日特開 昭 53-135948 (1978); 松井政好, 日特開 昭 52-71424 (1977)
- 11) B 法, A. H. Berrie, N. Hughes, *Bp* 1, 331, 047 (1973)
C 法, H. Baumann, K. Grychtol, A. Oberlinner, 日特開 昭 50-95235 (1975)
D 法, C. S. Adams, *USP* 2, 597, 965 (1952); 森賀弘之, 小田良平, 工化誌, 64, 1226 (1961); 65, 374 (1962)
E 法, 近藤 充, 遠藤福雄, 日特公 昭 59-38268 (1984); 近藤 充, 安井 清, 三宅 亮, 岩崎 浩, 白石哲夫, 日特公 昭 56-43065 (1981)
F 法, 近藤 充, 岩崎 浩, 安井 清, 三宅 亮, 日特公 昭 57-47978 (1982)
G 法, P. J. Schmidt, P. J. Jefferies, 日特開 昭 58-113154 (1983)
H 法, M. C. Clark, D. A. Hart, J. B. Henshall, 日特開 昭 56-127663 (1981)
- 12) 岡田次男, 内藤華山, 原口克介, 黒川はるみ, 日特公 昭 52-31384 (1977)
- 13) G. Smith, T. Marley, 日特公 昭 56-28940 (1981)
- 14) K. Mayer, 日特開 昭 52-77131 (1977)
- 15) H. Kost, H. Baumann, U. Mayer, A. Oberlinner, 日特開 昭 48-25730 (1973)
- 16) 永田 満, 若杉一行, 日特公 昭 59-19548 (1984)
- 17) C. Lin, T. E. Hoover, A. J. Wright, *Ger. Offen.* 2, 001, 864 (1970)
- 18) H. Schwab, C. Lin, *Ger. Offen.* 2, 155, 997 (1972)
- 19) S. Farber, T. E. Hoover, D. V. McQuain, A. J. Wright, 日特公 昭 56-38619 (1981)
- 20) 奥村史生, 二木 満, 有合化, 34, 100 (1976)
- 21) 矢作政吉, 堀内昇一, 堀沢和幸, 谷野 宏, 沢田憲作, 日特開 昭 47-20, 224 (1972)
- 22) 橋本清保, 小島清輝, 西栗正夫, 竹下 明, 日特開 昭 60-40165 (1985)
- 23) R. Zink, *GB* 2, 171, 111 (1986)