

キナクリドン顔料の化学

Chemistry of Quinacridone Pigments

伊福美佐・小川昭二郎

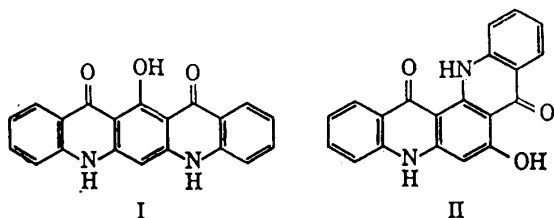
Misa IFUKU and Shojiro OGAWA

(お茶の水女子大学 人間文化研究科 ライフサイエンス専攻)

キナクリドンは今世紀の初頭から Liebermann らドイツの科学者によって研究された物質であるが、アメリカの Du Pont 社でフタロシアン顔料に匹敵する優れた赤色顔料としての真価が見いだされ、にわかに注目を浴びてきた化合物である。近年では、着色材としての利用に関する研究だけでなく、機能性開発に関する研究もなされている。本稿では、キナクリドン顔料(線形トランスキナクリドン)の構造、物性、用途等についてまとめた。

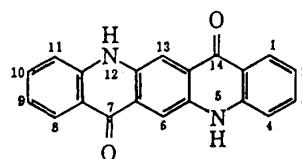
1. 歴史・名称・構造

「キナクリドン」は 1896 年 Niementowski が付けた名称である。I と II の混合物であり、構造式は現在のもものと異なるが、キノリンとアクリジンの残基の融合からなると考えたからと思われる。現在の化学構造を持つキナクリドンは 1935 年 Liebermann により合成された。



キナクリドン顔料の基本化学構造は、線形トランス構造(-NH基とC=O基が線形5環に対してトランスの位置にある)として示される。これは化学的には、Quino[2,3-b]acridine-5,12-dihydro-7,14-dione と

いい、インジゴの構造式で、中央のエチレン結合をベンゼン環に変えたものとみなされる。一般にはキナクリドンと呼ばれる赤色系化合物である。

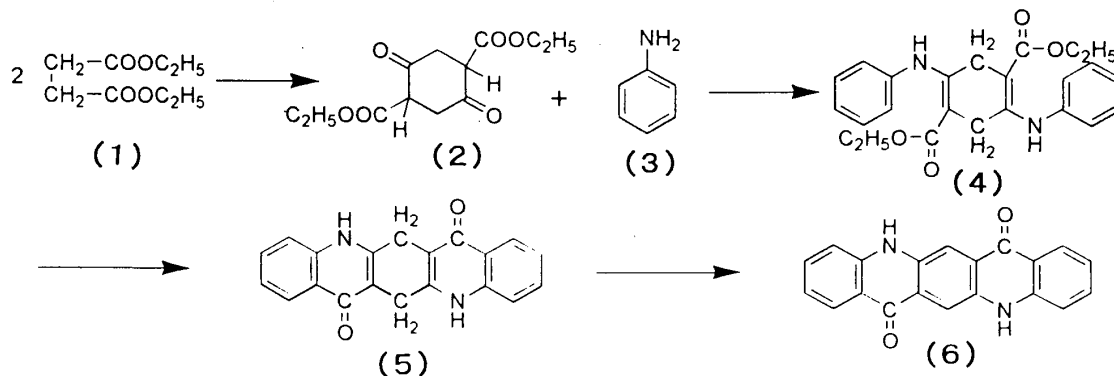


キナクリドン

quino[2,3-b]acridine-5,12-dihydro-7,14-dione

この化合物に顔料としての優秀な性能を見だし、それまでの赤色顔料に比をみない着色材に仕上げ発表したのが 1958 年アメリカの Du Pont 社であった。その合成法は、Scheme 1 に示すルートであった。

キナクリドン顔料は、無機顔料よりも日光に強い赤色顔料であるという点で、非常に画期的な有機顔料であったが、さらに合成化学的にも芳香族化合物を出発原料とせず、脂肪族化合物のコハク酸ジエチル(1)を出発原料としている点で画期的であった。これは、染料や有機顔料が芳香族化学の分野だけからの産物と考えていたこれまでの考え方に大きな反省を与えるものであった。発表後、キナクリドンは顔料として注目されるようになり、化学合成法、物理的解析法、分析確認法、さらには応用面での利用法



Scheme 1

も研究されて、無数の特許、報文、解説などが発表されている。

2. 特性

キナクリドン顔料は鮮明で、橙から紫の幅広い色相をもち、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、耐光性、耐ブリード性などきわめて優れた堅牢性を持つ。

キナクリドンは、比較的分子量にもかかわらず、すべての有機溶媒に難溶性であり、顔料として耐光性が極めて高い。これは、Fig.1のように結晶格子中の分子が、平面分子間にNH基、>C=O基間の水素結合、層状にπ-πスタッキングにより重なって配列しているためである。キナクリドンの集合状態を模式的に Fig.1 に示す。

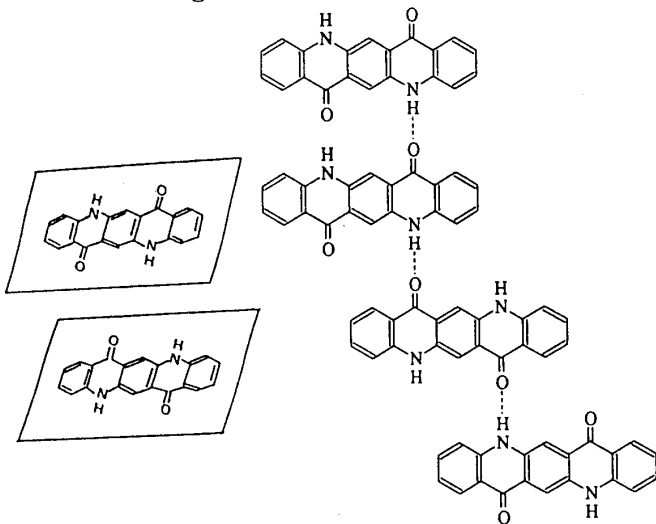


Fig.1 キナクリドンの集合状態

3. 結晶型

線形トランスキナクリドンは同質多型である。現在7種の異なる型、α、β、γ、γ'、δ、ε、ζ型をもつことが知られている。これらは、分子式や構造式は同一で分子の集合状態が異なるもので、確認はX線回折法によっている。調製法により、結晶に多形ができ、色調、顔料の粒子径、耐熱性や電気および磁気的性質が変化する。Fig. 2 に α、β、γ 型のX線回折図を示す。

α型は、合成してできた粗生成物を塩化ナトリウムとボールミリングして得られ、青みを帯びた赤色である。β型は、キシレンやo-ジクロロベンゼンの存在下、塩化ナトリウムとのボールミリングにより得られ、赤みの紫色である。γ型はジメチルホルムアミド(DMF)の存在下、塩化ナトリウムとのボールミリングにより得られ、青味赤色である。このうち結晶学的に安定なβ、γ型が重要な顔料となる。

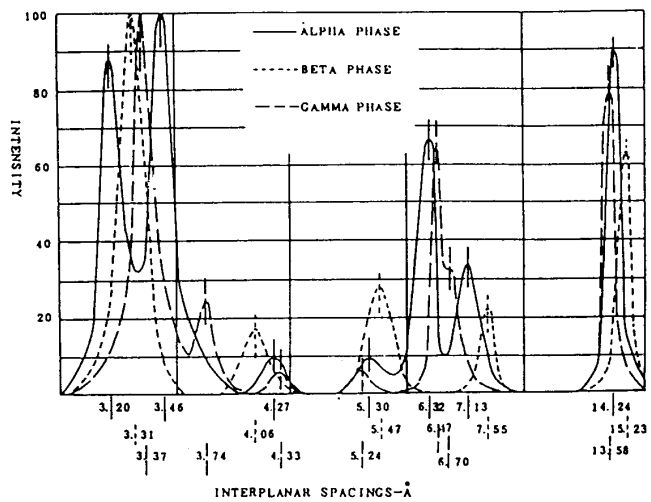


Fig.2 α、β、γ型キナクリドンのX線回折図

4. キナクリドン顔料の誘導体

キナクリドンの色調を広げたり、性質の改良を目的として数多くの誘導体が合成されてきた。Table 1 に現在顔料として用いられているキナクリドン顔料を示す。

Table 1 キナクリドン系顔料

名称	化学構造	色	特徴
① Quinacridonn Red Yellowish (γ型 ≤ 1μ)		黄赤	最高の各種堅牢度 粒子はややかたい
② Quinacridonn Red Bluish (γ型 ≥ 1μ)		青赤	最高の各種堅牢度 粒子はややかたい
③ Quinacridonn Violet (β型)		赤紫	最高の各種堅牢度 粒子はややかたい 深い鮮やかな赤色を作るのに良い配合剤
④ Quinacridone Scarlet	③ +	橙赤	化合物2種の固溶体 最高の各種堅牢度 それぞれの成分より浅色的に鮮明
⑤ Quinacridone Maroon	③ +	褐黄	最高の各種堅牢度
⑥ Quinacridone Magenta		赤紫	最高の各種堅牢度 色は特に鮮明 着色力が大きい
⑦ Quinacridone Red E		黄赤	最高の各種堅牢度
⑧ Isoquinacridone		黄	黄色顔料として性能優れる

また、Table1に挙げた他にも、キナクリドンを高分子化して耐熱性樹脂などに用いる試みとして、(2)と

ジアミン類より黒色のポリマーが合成されたり、ベンゾキノンと3,3'-ベンジジニジカルボン酸からポリキナクリドンが合成された。

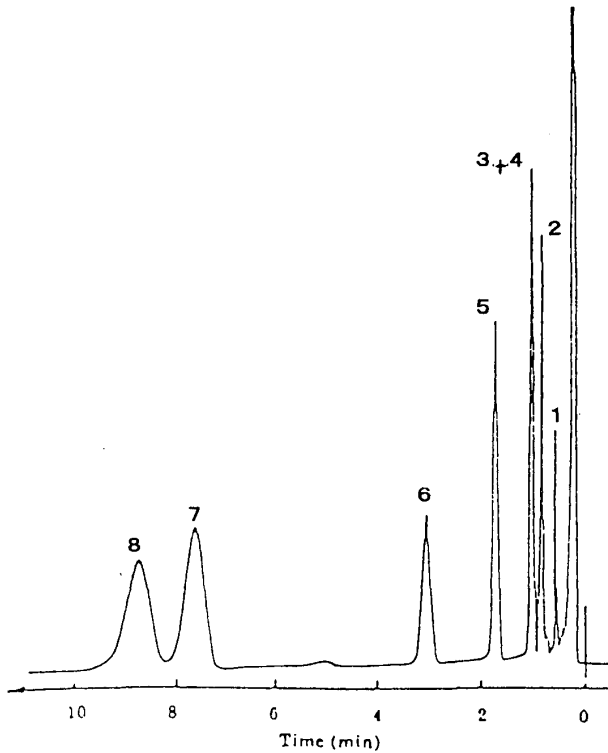
5. キナクリドン顔料の用途

キナクリドンは赤色系顔料として各種の耐性に優れ、自動車用塗装や樹脂の着色、印刷インキ、建築材料、戸外広告、庭園用品、室内外装飾などの材料を鮮明に着色できる。

最近では、着色材としてよりも、機能性色素としての観点より新たな用途が研究されている。

キナクリドンを熱硬化樹脂の添加成分として用いると、対火炎性が改良される。

グラファイトカーボンブラック上にキナクリドンを被膜させガスクロ用充填剤として用いた場合は、Fig.3に示したように多環芳香族炭化水素混合物の分析ができる。



- (1) ナフタレン (2) ジフェニル (3) 1-メチルナフタレン
 (4) 2-メチルナフタレン (5) アセナフテン (6) フルオレン
 (7) フェナントレン (8) アントラセン

Fig.3 多環芳香族炭化水素混合物の分析

電子複写のカラー化にとまないキナクリドンをマゼンタ用トナーに用いる特許が多く発表されている。しかし、色ずれや複写時間などの欠点がある。そこで、カラー複写において、顔料の光特性を利用しカラー

フィルタへ応用したワンショットカラー複写法が開発された。これは、通常トナーに相当するインキング材に、色分解(カラーフィルタ)とインキングの機能を持つR(赤), G(緑), B(青)の粒子(カラービーズ)を用いている。粒子は、Fig.4に示すように中心にフィルタ材(耐性のあるR, G, B, の顔料)、次にインキング材(熱で昇華し、発色する色素)、導電層から構成されている。色分解とはカラー原稿を光学的にR, G, Bに分解することで、インキングとは、色分解に対応して、像受容体(紙)をC(シアン), M(マゼンタ), Y(イエロー)に着色することである。色分解のときの色とインキングの色は互いに補色の関係にある。R粒子はR光だけを透過して像受容体をC色に、G粒子はG光だけを透過してM色に、B粒子はB光だけを透過して像受容体をY色に着色する。ここでは、R粒子のフィルタ材にキナクリドンをを用い、インキング材にロイコ染料を用いている。キナクリドン(4)の前駆体であるジヒドロキナクリドン(5)無色のロイコ体であるが、酸化剤とともに感熱色素層とし発色させると長期保存に適している。

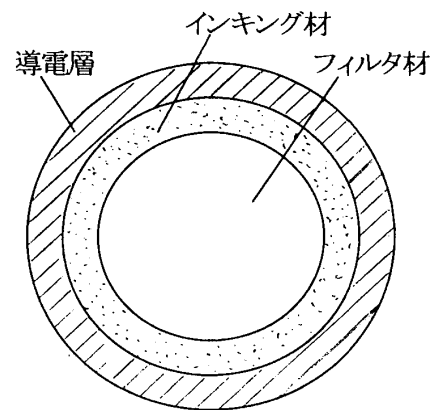


Fig.4 カラービーズの構成

また、キナクリドンには光導電性があることが知られており、感光体としての利用も試みられ、5000回のコピーが可能であったという報告がある。

一方、キナクリドンは光電変換特性があり、蒸着膜あるいはポリマー中に分散した状態で、500~600nmの光を吸収し、これが太陽放射エネルギーの分光分布(Fig.5)と一致することから有機太陽電池の試作がなされている。これを応用して、液晶表示時計に用いた結果、室内蛍光灯下で約6時間駆動したという報告もある。しかし、寿命、変換効率率は1%未満と実用レベルとは、かなり差がある。

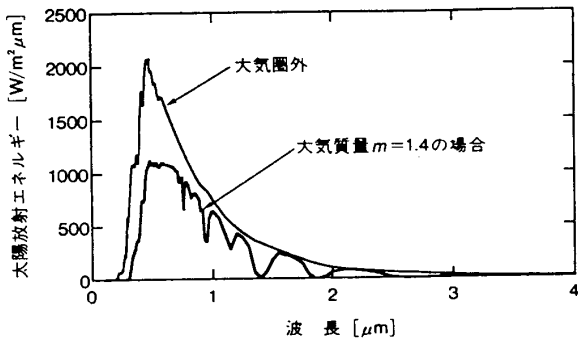


Fig.5 太陽放射エネルギーの分光分布

最近では、有機 EL(エレクトロルミネセンス)の発光物質に蛍光性の有機化合物としてキナクリドンを用いる研究がさかんに行われている。

6. さいごに

私の研究室では、キナクリドンの可溶性に関する研究が行われている。キナクリドンは2. 特性のところ述べてように、分子間水素結合等により有機溶媒に難溶性であるが、可溶化の方法としてこの分子間水素結合を切断する方法が有効である。そこで、キナクリドンの-NH 基をメタル化することで水素結合を切断し、さらにN-アルキル化やポリマー(p-クロロメチルスチレン(CMS)/メタクリル酸メチル(MMA)共重合ポリマー)に結合させて、有機溶媒に可溶とした。このキナクリドンの可視吸収スペクトルを測定したところ、興味深い結果が得られた。

固体では、置換基がN-ブチルでは赤色、CMS/MMA(3/7)共重合ポリマーでは橙色、CMS/MMA(1/99)共重合ポリマーではピンク色であり、クロロホルム中における可視吸収スペクトルの変化(Fig.6)が観察された。

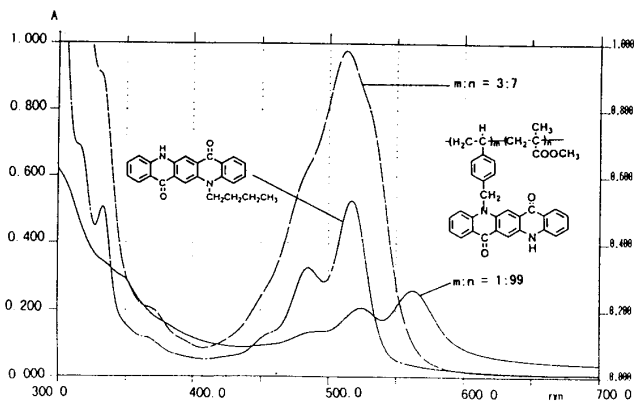


Fig.6 置換基による可視吸収スペクトルの変化 (in CHCl₃)

このスペクトルより、共重合ポリマー(1/99)のスペクトルのみ、562.5nm に水素結合によると思われる

吸収帯がみられた。この吸収帯は、濃度を変化させても変わらないことから、PMMAがコイル状で存在し、ポリマー分子鎖内でキナクリドンが水素結合していると考えられた。

また、(1/99)ポリマーでは、顕著な溶媒効果がみられた。(Fig.7) クロロホルム、アセトン中では水素結合するが、DMF中では水素結合しないことが分かった。これは、他の2つの溶媒中よりもDMF中では、よりPMMAが広がった状態で存在しているためと推定される。

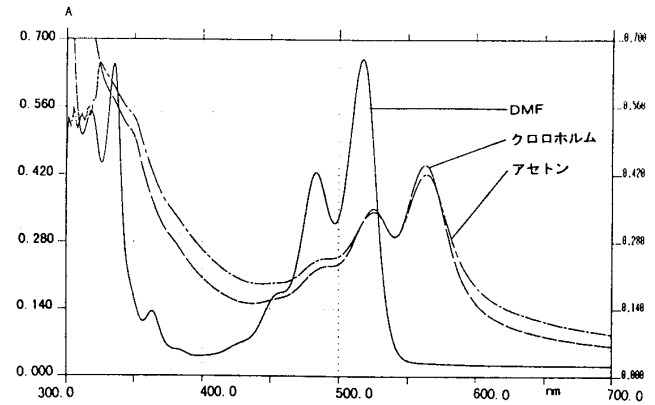


Fig.7 溶媒による吸収スペクトルの変化

(1/99)ポリマー

したがって、ポリマー中のキナクリドンの可視吸収スペクトルを観測することにより、溶液中におけるポリマー鎖の状態についての知見が得られるものと思われる。そこで、この推定を裏付けるために、温度による吸収スペクトル変化の観測や粘度測定を行うことを検討している。

【参考文献】

- 1) 大河原信ほか「色素ハンドブック」講談社 (1986)
- 2) 西久夫「色素の化学—インジゴからフタロシアニンまで」共立出版 (1985)
- 3) 有機合成化学協会「カラーケミカル辞典」シーエムシー (1988)
- 4) 日本顔料技術協会「顔料便覧」東京誠文堂新光社 (1989)
- 5) S.S.LABANA,L.L.LABANA Chem.Rev.,67,1 (1967)
- 6) 北原清志, 西久夫「染料と薬品」第29巻第7号 (1984)
- 7) 北原清志, 西久夫「染料と薬品」第34巻第12号 (1989)
- 8) H.Gaertner JOCCA,46,13 (1963)
- 9) 大河原信, 松岡賢, 平嶋恒亮, 北尾梯次郎「機能性色素」講談社 (1992)
- 10) 宿谷昌則「数値計算で学ぶ光と熱の建築環境学」丸善 (1993)
- 11) 土田正美「化学と工業」第50巻第10号 (1997)