

キナクリドンの化学

西 久 夫

キナクリドン系赤色顔料は、従来の赤色顔料に比をみない高度の堅ロウ性をもつ魅力的な色調の顔料として、最近の数年間色材工業界に新しい話題を提供してきた。有機合成化学的にみてもたしかにこの系統の化合物の合成ならびに顔料化の研究、特許の一つ一つには妙味があふれている。この顔料のもつ特別な堅ロウ性は将来適性用途の領域を広げてゆくであろう。ここでは如上の経緯を概観し、著者の所属する研究室におけるユニークな研究を含めた最近の動向を紹介する。

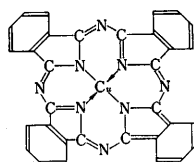
1. はじめに

ここ十数年間に有機顔料は高分子材料、界面活性剤の進歩とならんで合成研究はもちろん応用開発に急速な発展をとげた。有機顔料にとって塗料、印刷インキのほか、おもな新応用分野には高分子材料の着色と合成繊維の原液着色、合成繊維、混紡繊維の顔料樹脂捺染があげられる。元来、有機顔料は有機溶剤、水に不溶性の色素であるかまたは染料をレーキ化（金属塩）して不溶性としたものであるが、実用に供した場合、色が滲み出たり、あせたりしては困るので現在では展色剤、混合剤、被着色材料との関連においてかなり厳しい条件での用途適性テストが要求され、いろいろの角度からの淘汰が行なわれている。たとえば耐熱性（着色時の熱処理）、耐光性（着色後の退色）、耐溶剤性（耐マイグレーション性）などは特に重要な性質である。このうちどれか一つ欠けても顔料としての価値は低くなる。かえりみると染料化学は W.H. Perkin の赤紫色染料モーブの発見以来 100 年余を経て大成し、対象とする繊維物質それぞれに適応した色調と堅ロウ性をもつ数千種の実用染料を世に送り、衣食住生活に充実感を与えているが、染料母体の種類としてはそう多くなく、じょうぶで本質的に新しい発色母体の創造は現在至難事に属している。したがって新規合成は既存母体構造からの類推により、炭素骨格を N, O, S に変えて同構体をつくるか、官能基を適宜母体に導入して適性領域の拡大の試みを行なっているのが現状である。しかし、近年の紫外 (UV)、赤外 (IR) 吸収スペクトル装置、X 線回折分析装置の自動化、電子顕微鏡の性能向上などの物理分析法の発達は従来の化学分析法、化学的性質からの構造解析に、より威力を加え、有機化合物の多型現象をしだいに解明してきたうえ、顔料物質の化学合成後の微粉化と結晶変態などの物理変化による分散性の改良、色相の調整に大きな役割をはたし、着色力の増大、耐溶剤性の改良など実用化のための処理に著しい進歩をもたらした。これらの経緯をキナクリドン系赤色有機顔料を例として述べようと思う。

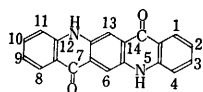
2. 新顔料の誕生

1927~8 年、英国 ICI 社における鉄フタロシアニンの発見は Linstead らによる化学構造ならびに合成研究および Robertson の X 線分析による構造研究により発展して、1935 年従来のアゾ系顔料に類をみない新しく、高い基準の性質をもったじょうぶな高級青色顔料となり市場に出た。その後、約 30 年を経た現在需要は増加の一途をたどり、製造量は有機顔料中第 1 位を占め、2000 円/kg 程度の価格となっている。しかもいまだにかなり複雑な誘導体を含めて合成法、顔料化法、物理化学的研究の報告や特許が絶えない状況にあるが、ただ一つフタロシアニンを化学処理により安定な赤色に変える努力はまだ達成されず、塩素化、臭素化、混合ハロゲン化により緑色顔料を得たにとどまっている。一方、高分子諸材料、自動車工業などの顔料消費諸工業界は需要の拡大を目指して新材料の開発と新しい造型美の創造とその造型物の商品価値をさらに高める努力を払っているが、最後の仕上げとして重要な、魅力ある色調のじょうぶな着色材料の出現をつねに熱望してきた。DuPont 社の科学者達もフタロシアニンと同等にじょうぶな赤色顔料を求めてアゾ系化合物をテストしたが、この領域には満足のゆく顔料となるものがなく、新顔料の開発に歩を進めた。この間 13 年の歳月を要したと伝えられている。ついに 1958 年 DuPont 社は Wilmington の近くに 90 人の技術者で発足した Technical Service Laboratory の新設を機に新製品モナストラル・レッド 2 種、モナストラル・バイオレット 1 種を発表した。この“モナストラル”という商品名は、同社のフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンのものであり、フタロシアニンと新顔料とが異なった化学構造をもつことは後で判明したことであるが、新製品の名称をすでに高く評価されている既存商品に求めたことはいかに意欲的に世にアピールしようとしたかを示すものであろう。その後、新製品はモナストラルから、Cinquasia (シンカシア) Red Y (黄味赤)、Red B (青味赤)、Violet R (赤味紫) に変わり、化学構造も線

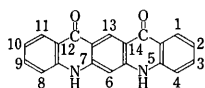
型トランス・キナクリドンただ1種で色相のちがいは α 型, β 型, γ 型の3結晶変態によるものであることが明らかとなった。シンカシア顔料はその魅力ある色調に加えて, 耐光, 耐熱, 耐溶剤, 耐薬品性をもつほか他の顔料ともよい混和性を示し, 建築材料, 自動車塗料, 高級印刷, 戸外広告を新鮮に保つので最適といわれ, 濃色, 淡色を問わずその特別な堅ロウ性はたとえば庭園用品, 床材料, 室内装飾, 包装, おもちゃの着色など将来への期待を大きくしている。2年間の戸外のパネルテストでは対照の赤色顔料が灰白色に退色したのに, 新顔料はまったく安定で, 実用的には自動車メーカーにより保証されたという。この顔料の優秀さは発表後6年にして特許公告100件という事実からも認められよう。しかし, なお12,000円/kgの高価なものであり, コスト低減のための合成法, 顔料化法の改良研究は重要な問題となっている。キナクリドン系化合物の合成には今世紀初頭に



銅フタロシアニン



線型トランスキナクリドンまたはキナクリドン



線型シス-キナクリドンまたはシス-キナクリドン

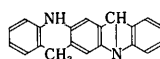
始まる長い歴史があるが, いずれも用途については触れておらず, まったく合成化学的興味の出なかつた。1935年 H. Liebermann が合成をなしたとげた一群の化合物に顔料特性を見出し, 顔料化を達成し, 所期の目的どおりに待望のじょうぶな赤色顔料としてタイミングよく色材工業界に送ったのは DuPont 社の実力といわねばならない。この基盤には, フタロシアニンの合成, 顔料化, 構造決定にもちいられた合成化学的方法と工業技術の集積, 近代物理分析法の発達が発達の指針と推進力を与えたにちがいない。現在までのキナクリドンと関連化合物の合成経路を整理すれば第1図のようになる。以下に諸外国の研究を歴史的にながめ, 現状の概要を紹介したい(第1図-IV, V-①, 説明略)。

3. 合成研究の歴史

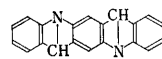
(1) キナクリドン(5)の合成

1906年 F.Ullmann⁴⁾ は p-ジブロムベンゼン(19)と

アントラニル酸(16)を縮合させて p-フェニレン・ジアントラニル酸(14)とし, ついで(14)を濃硫酸と加熱して黄色物質を得, これを線型トランス・キナクリドン(5)として報告した(第1図-VI)。さらに Ullmann⁵⁾はこのキナクリドンをエチルアルコールとナトリウムで還元し, 赤色のジヒドロキナクリジン(A)とし, これを硝酸で酸化して黄色のキナクリジン(B)を得たと述べており, いずれも線型構造を与えているが, 後に Lesnianski, Badger は Ullmann の得たキナクリドンはアンギュラ一型(15)であることを指摘した。



Ullmann のジヒドロキナクリジン赤色(A)

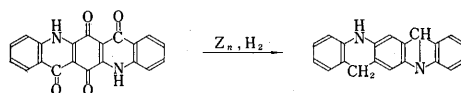


Ullmann のキナクリジン黄色(B)

1914年 Liebermann⁶⁾(第1図-II, I)はサクシニルコハク酸アルキルエステル(2)を合成し, ついで(2)とアリアルアミンの縮合を開放容器中酢酸溶媒で行ない, 淡赤色の(3)および(3)の誘導体を得た。この際, 十分な量の空気を導入すれば, 2個の水素を失い, 2,5-ビスアリアルアミノテレフタル酸エステル(5)または(5)の誘導体を得る。これをアルカリと煮沸すると相当する(6)に変わる。(3)は純粋ならば無色針状結晶である。1921年 A.Eckert⁷⁾は4,6-ジブロムイソフタル酸(21)とアニリンの Ullmann 縮合(第1図-VII)について報告したが, 4,6-ジアニリノテレフタル酸(22, 赤色)を得て, これをキシレン中で塩化アルミニウムと五塩化リンで閉環させ, シス-キナクリドン(23, 黄色)をつくった。1935年 Liebermann⁸⁾は(7)をホウ酸と融解し, 87%の収率で, またシモール中五塩化リンと処理して閉環させ, 44%の収率で粗の(5)を得たほか, 73%硫酸, ベンゾイルクロリドを閉環剤として五種のキナクリドン誘導体を得た。

(2) キナクリドン・キノン(9)の合成

1918年 Lesnianski⁹⁾(第1図-III)は2,5-ビス(2-カルボキシアニリノ)-1,4-ベンゾキノン(8)を硫酸で閉環して80%の収率で粗製の(9)を得た。(9)は純粋ならば鮮明な黄色結晶性粉末で濃硫酸に溶けて黄色を呈する。(9)を亜鉛末蒸留にかければトウ赤色粉末となる。これは硫酸に溶けて紫青色となる。



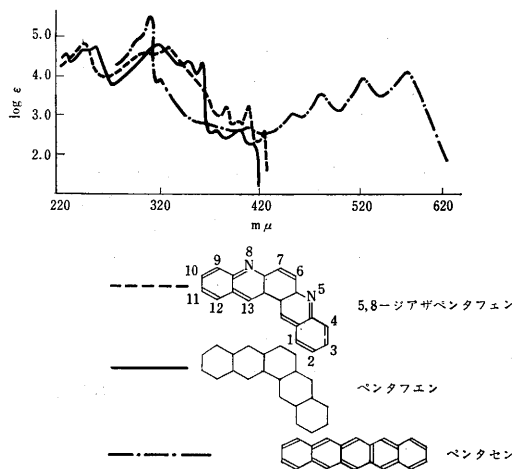
Lesnianski のジヒドロキナクリジン, トウ赤色

このジヒドロ・キナクリジンの構造式はさきに Ullmann が合成したという赤いジヒドロ・キナクリジン(A)の構造式と同じであるが, Ullmann の得たものの硫酸

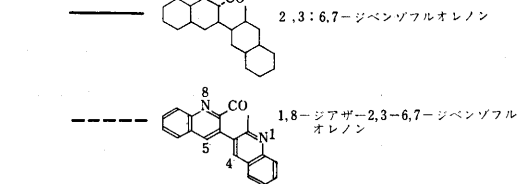
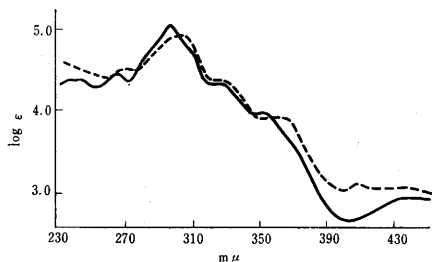
呈色は黄色なので一致しない。したがって Lesnianski は Ullmann のキナクリドンは線型構造でなく、アンギュラー構造(15)であろうと述べている。

(3) キナクリドンの化学構造

既述のように Liebermann は合成によりキナクリドンが線型で赤色なることを示したが, Badger¹⁰⁾ は一連のポリヘテロ環化合物の構造と UV スペクトルの関係について研究を行ない, その UV スペクトルが炭素環式同構体のそれとよく似ていることを示し, 未知の芳香族ヘテロ環化合物の色は炭素同構体の色から合理的な正確



第2図 紫外吸収スペクトル(溶媒エタノール)

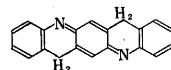


第3図 紫外吸収スペクトル(溶媒エタノール)

さで予言できることを報告したが, この考えを Ullmann のキナクリドンに適用し, その構造は線型ではなく, アンギュラー型(15)であることを示した。

すなわち, Ullmann の方法でキナクリドンを合成し, これをアルコール中ナトリウムで還元してジヒドロ体とし, ついで硝酸で酸化する実験を追試し, 最終生成物として淡黄色針状結晶を得た。この構造は第2図のUVス

ペクトルの類似から, 5, 8-ジアザペンタフェン(15a)であり, Ullmann が報告したような線型キナクリジン(B)でないと結論した。線型の(B)と同構体のペンタセンは深青色である。また(15a)を封管中酸化セレンと加熱酸化し, 1, 8-ジアザ-2, 3-6, 7-ベンゾフルオレンの橙色結晶を得, この紫外吸収スペクトルが第3図にみるように 2, 3-6, 7-ジベンゾフルオレンときわめて類似していることから(15)を結論した。さらに, さきに Lesnianski の提案したジヒドロキナクリジンの構造では赤色とはならず, 黄色であり, 赤色ならば



の構造をとるだろうと述べている。

4. キナクリドン関連化合物最近の合成法

(1) サクシニルコハク酸ジエチル(2)

DuPont¹¹⁾ 社はコハク酸ジエチル(1)をダウサム A 中ナトリウムアルコラートで縮合閉環し(2)を得た。

この方法は短時間で収率もよく, つづくアリールアミンとの縮合に適する。

(2) 2,5-ジアニリノ-3,6-ジヒドロテレフタル酸ジアルキル(3)

(1)→(5)の合成経路は, DuPont¹²⁾ 社の新方法で。原料から連続式に(4)まで合成できる点に特徴がある。ダウサム A 中窒素気流下にまずナトリウムアルコラートをつくり, (1)を加えて(2)とし(95~100°C, 6~8hr), 過剰のアニリン, アニリン塩酸塩を加え, 真空中で反応(110°C, 3hr)を行ない, (3)をダウサム A のペーストとして得た。これは単離できるが, 直接に(4)に変えることもできる。この方法は高沸点溶剤の除去と, 非酸化雰囲気で行なうは複雑さがある。

(3) 6,13-ジヒドロ・キナクリドン(4)

(3)(ジエチル)はダウサム A 中窒素気流下に 250°C 付近に 1 hr 加熱すると(4)となる¹³⁾。(3)を閉環して(4)とするのにポリリン酸と加熱する方法^{14)~18)}がある。収率はよいが, 長時間の加熱は好ましくない。また(4)を単離せずにクロラニルを加えてただちに(5)に酸化可能であるという。ポリリン酸中(2)とアリールアミンを加熱縮合し, つづいて閉環する方法¹⁹⁾は大過剰のアミンを必要とせず, 縮合と閉環が連続でき, 未反応アミン, 高沸点溶剤の除去不要という利点がある。ほかに(3)をオートクレーブ中フッ化水素と処理する方法²⁰⁾および塩化アルミニウム, 食塩と融解する方法²¹⁾がある。Eastman Kodak 社²²⁾ は, DuPont 社と同様な方法で(1)から(4)を得た。(4)はサーモンピンクまたは褐黄色粉末との記載が多いが, 純粋ならば白色で硫酸に溶けても呈色しない。この化合物の同定, 確認には第4図に示すよう

に X 線回折分析による。

(4) 2,5-ジアニリノテレフタル酸(7)およびそのエステル(6)

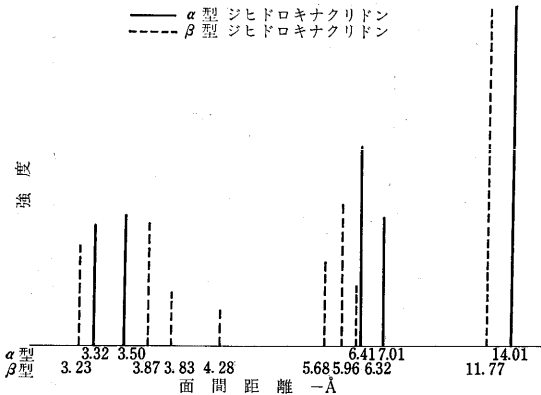
橋爪²³⁾は(2,ジエチル)をアルコール中塩酸, アニリンと空気の流入下に反応させ, 6,ジエチルとし, これを加水分解して(7)を得たほか, 2,5-ジブROMテレフタル酸(20)とアニリンを D.M.F(ジメチルホルムアミド)中縮合させても(7)を得た。ICI社²⁴⁾は(3,ジメチル)を有機溶剤中キノノ類で酸化し, (6,ジメチル)を得た。

CIBA社^{25),26)}は(2,ジエチル)とアニリンをニトロベンゼン中塩酸の存在下に 105°C, 18 hr 反応させ, (3,ジ

ベンゼン中ホスゲンをもちいる BASF 法^{46),47)}, オートクレーブ中フッ化水素と圧熱する Höchst 法⁴⁸⁾⁻⁵⁰⁾ などがある。

(6) 6,13-ジヒドロキナクリドン(4)の酸化によるキナクリドンの合成

(4)を酸化して(5)を得るのは DuPont 社が最初に行ない, アルカリ性アルコール中 NS またはナトリウムポリサルファイドと空気で酸化する方法⁵¹⁾⁻⁵⁴⁾ をとったが, アルカリ, 溶剤, 水の混合液の割合を変え, (4)の溶解度を調節し, 溶液酸化^{55),56)} (solution oxidation)を行なえば, β または γ 型のキナクリドンを随意に得られることがわかった。一般に一定量の水に対し, アルカリを増すと β 型に, 溶剤を増すと γ 型となる。これに対し, アルカリ-溶剤-水の混合液で水を多く, アルカリを少なくし, ジヒドロキナクリドンに対し, 溶剤効果をなくするようにし, 最小溶解度の条件下で行なう固相酸化(solid state oxidation)によれば α 型の(4)は α 型の(5)⁵⁷⁾ に β 型の(4)は γ 型の(5)⁵⁸⁾ となる。CIBA社⁵⁹⁾ は上記の酸化剤では酸化が不満足にしか起こらないとしてアントラキノ-スルホン酸類をもちいた。ジニトロナフタリンも酸化剤としてよい⁶⁰⁾。ICI 社⁶¹⁾ はクロラニルをもちいたが, これは酸性で行ない得るので(3,ジメチル)をポリリン酸で脱水閉環させ, (4)を単離することなく酸化できる。



第 4 図 6,13-ジヒドロキナクリドンの X 線回折図

(7) キナクリドン・キノンの合成とその還元

BASF 社^{62),63)}は 2,5-ジアリール-1,4-キノノン-3,6-ジカルボン酸エステル(11)を高沸点溶剤中加熱して(9)ならびに(9)の誘導体 7 種を合成した。反応に際して溶け, 反応終了後(9)が結晶状に析出する。ついで(9)を還元してキナクリドンとする方法を発表した。すなわち, (9)を 70% 硫酸に懸濁させ, 0~100°C で亜鉛または鉄と処理し, 好収率で(5)を得た。温度を 150°C に上げるか, 80~90% 硫酸をもちいると(4)を生成する。(9)を 70~80% 硫酸中で 100°C 銅粉で還元すると赤紫色の 6,13-ジヒドロ-6,13-ジオキシキナクリドンが得られるが, これはよい顔料の性質を示すという。さらに BASF 社^{64),65)}は(9)の還元法をつぎつぎと発表し, (8)を PPA 中 140°C に 1 hr 加熱して(9)とし, これを単離せずに水と亜鉛を加えて 130~140°C, 2 hr 還元反応を行ない(5)を得たほか, (9)をオートクレーブ中アルカリ性アルコール, 亜鉛と処理する方法, 融解塩化アルミニウムと亜鉛の組合せで還元する方法によっても(5)を得た。

(8) キナクリドン・キノンの金属錯体

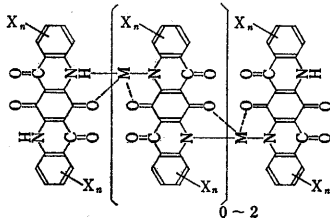
DuPont 社⁶⁶⁾は(9)またはその誘導体を D.M.F 中酢酸の金属塩と処理して種々の金属含有率を有するものを得た。色はかっ色(Ni 8.5%), 黄色(Zn 9%), オリーブグリーン(Cu 18.6%)で(9)より耐光性がよい。一般式

エチル)とし, ついでニトロベンゼン中 190~200°C に 3 hr 加熱して(6)とし, 加水分解して(7)を得た。BASF 社²⁷⁾は(1)とナトリウムメチラートを N-メチルピロリドン中加熱し, これにアニリンとアニリン塩酸塩を加えて窒素気流中加熱し, (3,ジエチル)とし, ただちにアルカリ性アルコール中ニトロベンゼン-m-スルホン酸ナトリウム(NS)で酸化後加水分解して(17)を得た。DuPont 社²⁸⁾は 2,5-ジハロテレフタル酸ジメチルとホルムアニリドの Ullmann 縮合により(7)を得た。

(5) 2,5-ジアニリノテレフタル酸またはそのエステルの閉環によるキナクリドンの合成

Liebermann が行なったホウ酸をもちいる(7)の閉環法は反応生成物が固化して精製にくいし, シモールと五塩化リン, 塩化亜鉛, 臭化水素を閉環剤とする方法は収率が低い。また, 著しく高温で行なう場合は閉環剤により反応容器が腐食される。(6)または(7)をポリリン酸(PPA)と 100~200°C で 2 hr 以内加熱する方法²⁹⁾⁻³⁵⁾は収率がよいが金属材料を腐食する。一般式 Z-SO₃H の酸をもちいる方法³⁶⁾⁻³⁸⁾は従来の染料工業用の装置がそのまま使え, かつ簡単で安価であるが, キナクリドンについたスルホン酸基またはスルホンクロリド基を脱離する必要がある。塩化アルミニウムをもちいる場合も多く, 融解法³⁹⁾⁻⁴²⁾, 溶剤法⁴⁰⁾⁻⁴⁵⁾がある。このほかニトロ

はつぎのようである。Mは金属，Xは置換基。



5. キナクリドンの顔料化

(1) 結晶変態

(4)の酸化により得る(5)は粉碎処理して 60 m²/g 以上の粒度とすることが望ましい。DuPont 社法^{52), 53), 67)}でα型の(5)を得るには a). 食塩とミリングしたり，b). トルエン中塩化アルミニウムと処理したり，c). 粗の(5)を硫酸に溶かして水でうすめたりすればよい。β型の(5)を得るにはβ型以外の(5)を一部または全部含むものを食塩とキシレンでミリングしたり，ニトロベンゼン中塩化アルミニウムと加熱したりすればよい。どの型の(5)でもソルト・ミリング後 D. M. F と処理すればγ型となる。α, β, γ型ともペーストに水素添加ロジンのアルカリ溶液を加えればロジン変性レーキとなる。γ型の(5)を鋼球とミリングし，顔料物質をとり出し，水，硫酸，モノクロルベンゼンと煮沸後，溶剤を除けばこまかい濃色の(5)となる⁶⁸⁾。

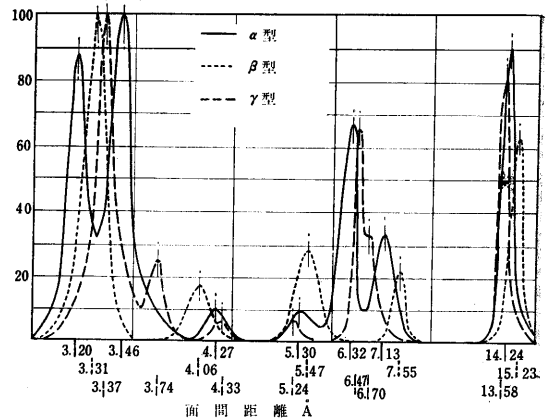
γ型の(5)の水性懸濁液を硫酸マンガ液と処理し，炭酸ナトリウムでマンガを沈殿させ，12.5%の炭酸マンガを含む鮮明な赤色の(5)としたり，溶剤の存在下顔料を 7~18 H₂O をもつ硫酸アルミニウムと処理し，粒度の小さい安定な濃色の(5)としている^{69), 70)}。この方法では結晶型を当初の割合に保つことも安定な結晶混合物に変えることもできる。Höchst 社⁷¹⁻⁷⁷⁾は合成の際得られる結晶構造の一定しない(5)をアルカリ性アルコールと処理し，アルカリ塩とし，加水分解してβ型とした。短時間ですみ，こまかいものが得られる。また(7)を PPA で閉環し，アルカリ水溶液とオートクレーブ中 120~200°C に D. M. F, グリコールの存在下に処理してβ型としたり。(5)の水性ペーストを炭化水素と加熱処理してγ型に変えた。

Sandoz 社⁷⁸⁾は(5)を D. M. S. O (ジメチルスルホオキシド)-アルコール-水酸化カリウムと処理し，紫色の結晶を得たほか(7)を PPA で閉環後，水と圧熱してγ型を，また粗の(5)の水性ペーストをキノリン，ブタンジオール，ブチロラクトン，N-メチルピロリドンと加熱処理しγ型とした。CIBA 社⁷⁹⁾では(5)を無機塩なし有機溶剤と摩砕し，溶剤を除いて色調のよい，やわらかくてこまかい粒子の(5)をつくった。大日本インキ⁸⁰⁾では粗の(5)をロジン変性樹脂と加熱ロールミリングし，微粉化した結晶変態は起こらなかった。有川はα型の

(5)を 100% D. M. F と煮沸後，D. M. F を除き，メチルアルコール，水を加えて 72 hr ウェットミリングし，β型とした。90~95% D. M. F の場合はγ型となった⁸¹⁾。α, β, γ型はだいたい共通の性質をもっているが，β型はフタロシアニンに混合して青色に赤味をもたせるのにもちられ，γ型で 25~30 m²/g の粒度のものは明るく不透明で自動車用によい。H. Gaertner⁸²⁾ (CIBA) は市販顔料の例として第 1 表に示すものを推定している。

第 1 表 市販キナクリドン顔料の例

キナクリドン	色
	黄味赤 γ型 ≤ 1μ
	青味赤 γ型 ≥ 1μ
	紫 β型
	4,11-ジクロル・キナクリドン+γ型 スカークレット
	キナクリドン・キノリン+γ型 エビ茶
	2,9-ジメチルキナクリドン マゼンタ

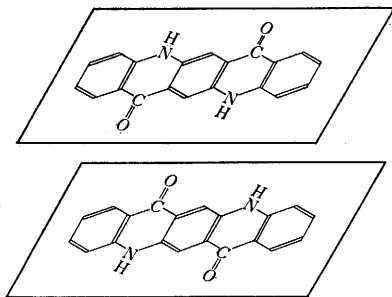


第 5 図 キナクリドンの X 線回折図

(2) キナクリドンの物性

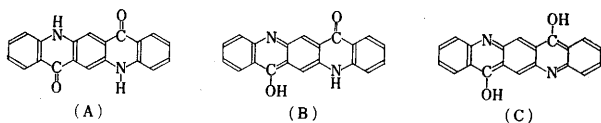
(5)には当初 α, β, γ の 3 結晶型があり，その同定，確認には第 5 図のような X 線回折図が示されていたが，このほかに BASF 社^{83), 84)}は粒度 5μ 以下の(5)を N-メチルピロリドンと処理し，結晶の新型をつくった。γ型より黄味赤色である。Eastmankodak 社²²⁾は(5)を 0.05~0.1 mmHg で 405~425°C で昇華させ δ 型とし

た. 小池⁸⁵⁾は α, β, γ の 3 結晶変態はつぎの (A), (B), (C) の互変異性体と関係があり, IR スペクトルに差があるのはこれを支持しており, また耐光性がきわめて高いのは水素結合で分子が層状に重なっているためで (第 6 図), 6, 13 位に塩素が導入されると耐光性が低下する

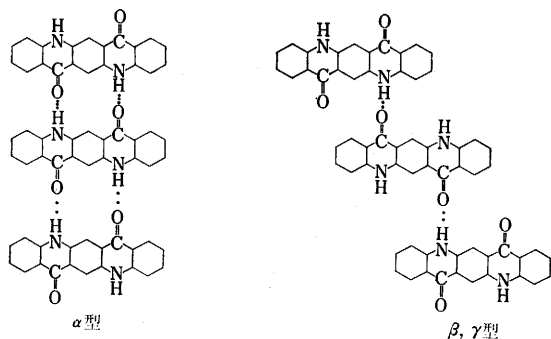


第 6 図

のはこの重なりが立体的に妨げられるためであると考えている。



Gaertner⁸²⁾ はキナクリドンのような簡単な分子が不溶性で安定であるのは結晶格子中のキナクリドン分子が $>NH$, $>C=O$ 基の間で水素結合で架橋している結果であるとし, このことは $>NH$ 基をアルキル化, アリール化したり, O, S でおきかえて水素結合を断つと易溶性になることから説明できると述べている. 橋爪²⁾ は IR スペクトルから分子配列として第 7 図のような 2 種



第 7 図

を考えているが確定したものではない。

6. キナクリドン誘導体の合成

キナクリドン誘導体は, a) キナクリドン母体構造の 1~4, 8~11 位に対称または非対称に同種または異種の置換基をいくつか導入した構造. b). 6, 13-置換キナクリドン(Cl, $-CH_3$) と 1~4, 8~11 位に置換基を導入した構造. c) キナクリドンを適当な反応試薬で処理した

構造不詳のものがあり, a) の対称置換型は (5) の合成に準じてアニリン誘導体をもちいれればよいが, a) の非対称置換型, b), c). は独自に合成される. 誘導体はそれ自身顔料化して単独にもちいられるのみならず, 他の顔料と混用して色調の領域を広くする利点がある. その代表例を 2~3 あげる.

(1) 2,9-ジクロルキナクリドン⁸⁶⁾

2,5-ビス(p-クロルアニリノ)テレフタル酸を硫酸で閉環して得られる. 70%硫酸, 160°C 3 hr では γ 型 (青味赤), 85%硫酸, 150°C, 3 hr では β 型 (ルビー赤) が得られる. 目的は γ 型で α, β 型からは a). 65% 硫酸-硫酸ナトリウムと 25 hr, b). 岩塩, 水と 24~36 hr, c). 炭酸ナトリウムと食塩と N-メチルピロリドンと 20hr, d). キシレン-食塩と 36 hr 処理して得られる.

粒度 0.02~0.07 μ は標準の赤, 0.3~0.7 μ は青味赤で, 隠蔽力が大きく, 日光, 気候, 高温, 薬品に強い. ラッカー, ワニス, ゴム, セメントの着色, オフセット印刷用によく, ポリエチレン, ポリスチレン, ポリウレタン, ポリエステル, ポリアクリロニトリル, セルロース誘導体の着色など用途は広い.

(2) 6,13-置換キナクリドン

Bayer⁸⁷⁾ 社第 1 図-V②) は (12, X=CH₃) をニトロベンゼン中ベンゾイルクロリドで閉環し, 約 30% の収率で (13, X=CH₃) を得ているが, $-CH_3$ が脱離または転位した (13', X=Z=CH₃, Y=CH₃, Z=H) も得られる. 同様に, (X=Cl) からは 30% の収率でだいたい色結晶 (13) を得た. 硫酸に溶けて青色となる.

(3) 非対称置換キナクリドン

Sandoz 社⁸⁸⁾ は 2,5-ジハロゲンテレフタル酸を同時または任意の順に同種または異種アリールアミンまたはその混合物と縮合させ, 非対称 2,5-ジアリールアミノテレフタル酸とし, これを PPA で閉環して約 50 種の非対称キナクリドンとした. これにも α 型, β 型があり, 印刷インキ, ラッカー, ゴム, 紙の着色, 捺染用によく, ポリ塩化ビニル, ビスコース人絹, ポリプロピレン, ポリアミド, ポリエステル繊維の染色に適している.

(4) キナクリドンのブロム化⁸⁹⁾

(5) を硫酸中または乾燥状態で臭素と反応させ, モノ-, ジ-, ヘキサブロム誘導体を合成した. 前二者は紫, 後者は紅色でブロムの位置は不明である.

(5) シス-キナクリドン

G.Leandri⁹⁰⁾ は m-フェニレンジアミンと 2-クロル安息香酸を縮合させて N, N'-ジ(0-カルボキシフェニル) m-フェニレンジアミンとし, 硫酸で閉環してシス-キナクリドンを得, さらにこれをオキシ塩化リンと五塩化リンで処理して塩素誘導体を得ている. BASF 社⁹¹⁾ は 4,6-ジアニリノイソフタル酸をベンゾイルクロリド

で閉環してシス-キナグリドンを得た。これは黄色顔料として印刷インキ、ゴムの着色によい。

7. 用途適性

(1) プラスチックス⁹²⁾

a) ポリ塩化ビニル これにもちいる顔料は色が鮮明で着色力が大きく分散性がよいことのほかにマイグレーション(色の移行)、クロッキング(まさつによる脱色)を起こさないことが必要でそのためには耐溶剤性にすぐれることが要求される。椅子、袋物、履物、シートがマイグレーションを起こすと衣服を汚染し、商品価値を失う。硬質塩化ビニルは可塑剤の量が少なくマイグレーションを起こしにくい。Red Y はマストーンで Watchung Red 程度の色調を示し、分散性もよい。Red B は Watchung Red に比して青味があり、濃色で着色力よく、Molybdate Orange と混用すれば、Watchung Red 程度の色となる。Red Y に比して分散が困難である。Red B, Red Y は 300 hr フェドメーター(退色試験器)テスト後 Cadmium Lithopone と同程度の耐光性を示す。Violet R は他顔料との混用および調色によく、Molybdate Orange と混用して堅ロウな赤味青色を得る。いずれも、濃色、淡色をとわず耐光、耐熱、耐溶剤性はよいが、樹脂 100 部に対して顔料 2 部以上ではクロッキングを起こしやすい。

b) ポリエチレン この着色には樹脂と顔料、分散助剤を添加して混合し、これを押し出したり射出成型するドライカラーリングが行なわれるが色斑をさけるためにいったん押出機にかけて成型する方法がとられている。また、樹脂と混和性のよいビヒクルに顔料を分散させておき、樹脂とロール・ミルまたは押出機で混合する方法もある。塩ビ同様マイグレーションを起こしやすいので耐溶剤性が要求される。ポリエチレンの加工温度としては高压法が 180~200°C、低压法硬質樹脂では 250°C 以上時には 300°C で数分たえる必要もある。キナクリドン顔料はこの処理条件にも安定であるほか、濃色、淡色をとわず 300 hr のフェドメーター・テストに耐え、同程度の濃さでは Cadmium lithopone よりすぐれている。たいいていの顔料はポリエチレン中によく分散しないが、Cinquasia Reds, Violet はいくぶん望みがある。Red Y は射出成型時に色斑ができたり、しまめを生じたりしにくい、Red B, Violet R はできやすい。Cadmium Red はど分散しにくい。

c) ポリスチレン、ナイロン、アクリル成型粉。ポリスチレンの着色はドライカラーリング法がとられるので顔料には分散性がよく、また加工温度は 200°C 以上なので高度に耐熱性のものが要求される。Red Y, Red B ともに 200°C で成型したポリスチレンでは安定であるが、280°C の成型では両方ともブロンジング(顔料が表面に

浮き上がる)現象を示す。280°C で成型したナイロンでは Red Y, Red B ともに変色する。ナイロン、アクリル樹脂は顔料を溶解し、紫外線をあてると明るい黄色の螢光を発する。したがってナイロン、アクリル樹脂の着色には適当でなく、ポリスチレンへの使用はよいが高温成型は避けた方がよい。

(2) 塗料

耐光性は第 2 表に示すように淡色、濃色、含金属状態

第 2 表 エマルジョン・ペイントの戸外テスト (18カ月)

ポリビニルアセテート・エマルジョン	TiO ₂ 100部当たりの顔料部	耐久性
シンカシア・Red B	2.0	A
Violet R	2.0	A
酸化鉄 Red	5.0	A
パラクロール Red	2.3	C
トルイジン Red	1.6	C
ジベンゾアントロン・レーキ	10.0	B
アクリル・エマルジョン		
シンカシア Red B	2.0	A
Violet R	2.0	A
酸化鉄 Red	5.0	A
パラクロール Red	2.0	C
トルイジン Red	1.6	C
ジベンゾアントロン・レーキ	7.6	C

A: 退色しない
B: やや退色する
C: 退色する

第 3 表 焼付けエナメルの戸外テスト(12カ月)

顔料	耐久性		
	金属混合*	中色**	淡色***
シンカシア Red B	A	A	A
" Red Y	A	A	A
" Violet R	A	A以上	A以上
チオイソゴ Red	C	C	C
カドミウム Red	—	A	B
トルイジン Red	—	C	C
ジベンゾアントロン Violet	B	A	A
チオイソゴ・マルーン	C	A	A
フタロシアニン・ブルー	A以上	A以上	A以上

* アルミニウム含量 90/10 RedB/アルミニウムと同じ濃さ

** TiO₂ 含量 20/80 RedB/TiO₂ と同じ濃さ

*** TiO₂ 含量 5/95 RedB/TiO₂ と同じ濃さ

A, B, C は第 2 表と同じ

をとわずすぐれている。焼付けエナメル、ニトロセルロースラッカー仕上げ品を硫酸、塩酸、酢酸、リン酸 1~10%、水酸化ナトリウム 1% 溶液に 1 時間、4% 石ケン液に 60°C、4 hr 保持した結果では十分な耐薬品性を示した。1% 以上のアルカリでは樹脂バインダーが侵されるが顔料に著しい影響はみとめられない。耐ブリード性は従来の赤、紫色顔料に欠けている性質であるが、シン

カシア顔料は認め得るブリード性（下地の色が滲み出て上の色を汚染すること）を示さない。また、乾燥状態でもマストーン、淡色、金属混合の分散状態でも乾燥フィルム状態でも経年変化しないなど色の安定性はよい。

(3) 印刷インキ

練肉回数を減らす必要から粒度分布の少ない微粒子（径 0.2~0.3 μ 程度）で着色力、透明度、濃度、隠蔽力のよいものが望ましいが、キナクリドン顔料はこれに適しており、金属板印刷、金属装飾、コンテナ、包装用紙、戸外広告、ポスター印刷によい。ちなみに生産研究 14 巻の表紙印刷のインキの顔料成分はキナクリドン 4%、クロムバーミリオン 3%、カーボンブラック 3% の混色でやや暗色調であるが日光堅ロウ度 7 以上（8 が最高値）である。

(4) 顔料捺染

捺染用顔料としては分散性、浸透性、色調がよく摩擦に対する堅ロウ性が要求される。また、固着剤としてもちいる合成樹脂の硬化を促すため 120~150°C の熱処理を行なうので分解、昇華に強く、また染色操作に伴う耐薬品性、洗たく堅ロウ性も要求される。石井²⁾によれば耐ロンガリット（捺染用還元薬）性、耐ドライクリーニング性、耐光性にすぐれ、洗たくにも堅ロウでこれに匹敵する赤色顔料は見当たらないという。

8. キナクリドン同構体

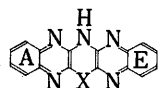
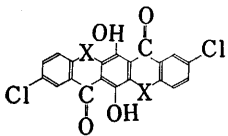
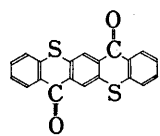
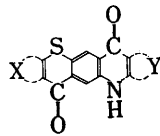
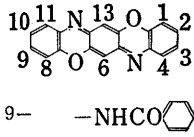

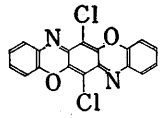

キナクリドンおよびその同構体は一見してわかるように線型五環でなりたつ美しい対称構造をもち一般に色調は鮮明でくすみがない。その基本骨格のペンタセンは青色針状結晶であるが、ただちに染料または顔料とはならない。線型五環化合物が顔料としてもちいられる理論的根拠は特にないが、適度の共役系と色調のよさと堅ロウ性があり、そのうち二環は架橋結合であるため合成が比較的容易なことに着眼された結果であろう。顔料として期待されるのはフルオルピン（黄）、置換ジオキサジン（深紫）、チアクロモノアクリドン（黄~橙）などで新しく合成されたものが多く、色調は黄~青の領域にもしだいに拡大されてきた。これらの代表例を第 4 表に示す。今後はこれら化合物の低コスト合成法、顔料化法ならびに用途開発が主題となろう。

9. われわれの研究

著者の所属する研究室では現在までにキナクリドン系化合物の合成研究を行なってきたが、そのおもな反応は第 1 図の点線内に示したものである。本研究における当初の目的は永井教授らがすでにインダントロンその他芳香核を有する化合物の水酸基を五塩化リンにより塩素置換することに成功した合成法¹⁰⁷⁾をキナクリドン系化合物に適用し、6,13-一位に塩素を導入し、一群の新型誘

導体系列を合成することにあつた。この試みは予期の成果をおさめ新化合物 6,13-ジクロル・キナクリドンおよび 2,9-ジメチル-, 3,10-ジクロル誘導体を得た^{108),109)}。この合成では (9) および (9) の 2,9-ジメチル, 3,10-ジクロル誘導体が基本物質となる¹²⁰⁾。(8)→(9)の反応は硫酸閉環法でもポリリン酸閉環法でも元素分析値、UV スペクトル（吸収極大 308 m μ , $\epsilon=5.8 \times 10^4$ ）から見て同じものが得られる。後者は新方法である¹¹⁰⁾。精製法として粗製の (9) を水酸化カリウムで処理し、モノカリウム塩を経て酢酸で再生する方法で鮮明な黄色結晶性粉末とした。この化合物は有機溶剤に不溶である。この精製法は Lesnianski の方法の改良法である。ついで (9) をアルカリ性ヒドロサルファイトまたはスズ-塩酸で還元 (80°C, 5 hr) し、青紫色の (10) を定量的収率で得た¹¹¹⁾。(9) の IR スペクトルで p-キノンの C=O 伸縮振動は 1680 cm⁻¹ 付近に、アクリドンの C=O 伸縮振動は 1620 cm⁻¹ 付近にあらわれるが、ロイコ体では前者の吸収がなくなり、後者のアクリドンの C=O 伸縮振動がのこるほか、3370 cm⁻¹ 付近に -NH, -OH 伸縮振動の重なりと見られるブロードな吸収が新たに生じた。また、(9) を水酸化ナトリウムと処理するとジナトリウム塩となる。(9), (10) の還元による (5) の合成については初期の研究者達はいずれも成功していない。われわれはさらに進んで還元による (5) の合成を a) 融解塩化アルミニウムと亜鉛による融解法。b) o-ジクロルベンゼン-塩化アルミニウム-亜鉛による溶剤法。c) PPA とスズの組合せによる方法など各種の新合成法を見出した^{110),112),113),114)}。これらの諸方法は (5) の合成法としては画期的なものであるとともに、特に c) 法は (4) の合成¹¹⁵⁾にも使うことができ、その迅速さ、操作の容易さ、収率の良さにおいてすぐれた方法である。この方法を (9) の誘導体に適用した場合、脱メチルも脱クロルも起こらないことがわかった¹²¹⁾。還元反応の追跡、終点の決定、目的物の確認には元素分析、硫酸、リン酸呈色などの化学方法のほか、反応生成物の硫酸溶液の紫外分光分析が有力な手段となることを新しく見出した。(5) の UV スペクトルは吸収極大 296 m μ , $\epsilon=2.7 \times 10^5$ であり、(4) の吸収極大 241 m μ , $\epsilon=1.5 \times 10^5$ であつた。(9), (5) を c) 法にかけると 241 m μ に吸収が出はじめる、還元が進めば 296 m μ の吸収は完全に消えて全部 (4) となる。(4) を弱酸化剤で処理すると (5) になるが、強酸化剤で処理すると (9) となる。また、(5) も強酸化剤により (9) となる。したがって、(9), (4), (5) の間には酸化、還元によるサイクルができる。これは新しい知見であり、いずれ詳細の予定である。この現象は紫外分光分析の結果判明したのであるが、このほか赤外分光分析、X線回折分析などの物理手段も合成品の品位判定に必要であつた。(9) の 2,9-ジメチル体, 3,

第4表 キナクリドン同構体

	構造式	名称	色	適性用途	製造者文献
I	 <p>XはNHorO A, Eは置換, 非置換</p>	X=NH フルオルビン	黄色	印刷インキ ラッカー ポリスチレン ゴム	BASF 93~97
		誘導体	赤色	アクリル レザー, 繊維	
II	 <p>Xは or S</p>	X=O クロモノキサントン	赤色	ラッカー ペイント	BASF 98
		X=S チオクロモノキサントン	青味赤色	印刷インキ, 紙 プラスチック	
III		ジチオキナクリドン	黄色針状 m.p 360°	プラスチック ラッカー セルロースアセテート ナイロン, ビスコース	CIBA 99
IV		チアクロモノ [2,3-b] アクリドン	橙色	印刷インキ, ペイント ラッカー, ゴム, ベーキング, エナメル プラスチック	ICI 100
IV'	キナクリドン, III, IV または誘導体と顔料固溶体		黄~ 青味赤色	上とほぼ同じ	ICI 101
V	 <p>置換基 2,9- $-\text{NHCO}$  3,10- $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$</p>	母体 ジオキサジン	紫色	ポリ塩化ビニル箔	CIBA 102
VI	 <p>置換基 2,9- $-\text{NHCOCH}_3$ 3,10- $-\text{CH}_2\text{O}$</p>	母体 6,13-ジクロロトリフ ェノジオキサジン	紫色	ワニス, ゴム, ラッカー 紙, プラスチック 捺染 フタロシアンと混用	A. Purgin 103
VI'	2,9-NHCOR 3,10-CHRR'O		紫色	捺染, ビスコース セルロースエステル ポリアミド, ポリウレ タン, ラッカー, 化粧品	CIBA 104
VI''	2,9-アシルアミノ 3,10-OR'		紫色	ワニス, ゴム, ラッカー 紙, 熱可塑性樹脂 ペイント, 捺染	Geigy 105
VII		6,13-ジクロロトリフ ェノジチアジン	暗緑針状 mp. >440°		三根 106

10-ジクロル体からも同様な結果を得ている¹¹⁴⁾。前にも触れた Bayer 社から発表された 6, 13-ジメチル・キナクリドンおよび 6, 13-ジクロル・キナクリドンのうち、後者についてはわれわれの方が約 1 年ほど早かった。6, 13-ジクロル・キナクリドンおよびその誘導体はたとえば、酢酸中亜鉛を加えて煮沸すると(5)およびその誘導体となる¹¹⁶⁾。これはキナクリドン系化合物としては新しい合成法であるとともに、脱ハロゲン反応としても興味ある例である。6, 13-ジハロゲンキナクリドンは有機材料の着色に好適であり、塩ビ箔、ラッカー、印刷インキ、酢酸セルロース繊維、合成繊維織物の捺染に適しており、耐光、耐マイグレーション、耐熱、耐候性である¹¹⁷⁾。

あ と が き

1958 年キナクリドン系有機顔料が発表された当時の DuPont 社の特許はわずか 3 件(U.S.P. 2844484, 2844485, 2844581)に過ぎなかったが、以来 7 年、欧米一流のメーカーがこぞって研究を競った成果として短時日の間におびただしい数の特許が公告され、原料から目的物の合成経路は一体系を形成するに至っている。このことは modern pigment としてキナクリドン系赤色有機顔料がいかに現代の要求にマッチしたすぐれた色材であるかをはっきり物語っている。われわれは DuPont 社法では合成不可能な新化合物 6, 13-ジクロルキナクリドンの合成を永井研究室で開発された五塩化リン処理により達成し、一連の化合物群をキナクリドン系列に送り込んだわけであるが、さらに進んでキナクリドン・キノンを中心とするその meso 位 (6, 13位) に関する諸反応の知見から、キナクリドン系化合物の迅速合成に発展させ、この方面に多くの寄与をしたのは既述のとおりで、キナクリドン系化合物の合成に関するわれわれの研究は世界的水準で高く評価されている。また、往時合成化学的興味の対象でしかなかったキナクリドンを多くの有機化合物の中からとりあげ、その長所を伸ばし、近代的手法で顔料化という新しい用途に結びつけた DuPont 社の発想とその展開こそ称讃すべきであろう。その後、世界的規模で予期しがたい発展をみたこの領域での経緯は一物質の科学研究と工業化とのみごとな関連を示す典型的な例として語りつがれてよいと思う。なおキナクリドン系化合物については別著総説¹¹⁸⁾もあるので参照していただきたい。

(1965年5月4日受理)

文 献

- 1) T.B. Reeve, E. C. Botti, Official Digest No.7 911 (1959)
- 2) 石井, 染料と薬品 7, 368(1962)
- 3) A. Permut, Am. Ink. Maker 36, (No. 6)39(1958)
- 4) F. Ullmann, Ber 39, 1693(1906)
- 5) F. Ullmann, ibid 40, 2515(1907)

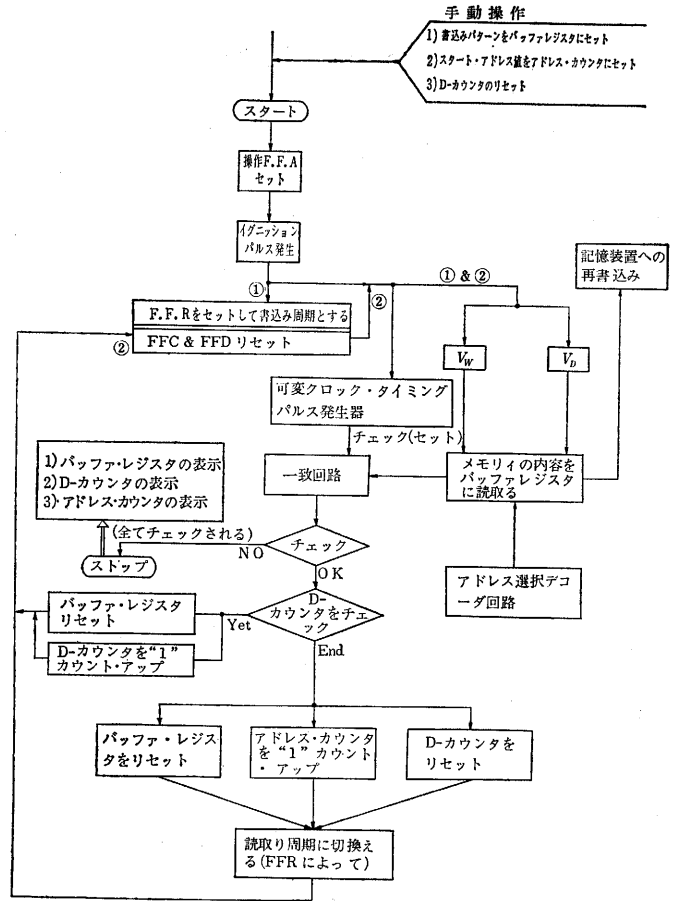
- 6) H. Liebermann, Ann 404, 272(1914)
- 7) A. Eckert, J. für Prakt. Chem 102, 338(1921)
- 8) H. Liebermann, Ann. 518, 245(1935)
- 9) W. St. Lesnianski, Ber. 51, 695(1918)
- 10) G.M. Badger, J. Chem. Soc. 1874(1952)
- 11) DuPont, U.S.P. 3024268
- 12) DuPont, U.S.P. 2821541
- 13) DuPont, U.S.P. 2821529
- 14) ICI, B.P. 894610
- 15) ICI, 日特公 昭37-14928
- 16) Cassella, B.P. 909602
- 17) DuPont, B.P. 942798
- 18) DuPont, USP. 3072660
- 19) DuPont, B.P. 923646
- 20) Cassella, 日特公 昭38-26486
- 21) CIBA, B.P. 901950
- 22) Eastmann Kodak, F.P. 1352663
- 23) 橋爪, 有化合 20, 248(1962)
- 24) ICI, B.P. 868361
- 25) CIBA, B.P. 911476
- 26) CIBA, 日特公 昭37-9480
- 27) BASF, 日特公 昭37-18733
- 28) DuPont, 日特公 昭37-9980
- 29) ICI, B.P. 868360
- 30) CIBA, D.B.P. 1112597
- 31) CIBA, 日特公 昭36-17826
- 32) Höchst, D.B.P. 1150046
- 33) DuPont, B.P. 942797
- 34) Allied Chem. B.P. 948307
- 35) Höchst, 日特公 昭38-26487
- 36) CIBA, B.P. 896803
- 37) BASF, D.B.P. 1151081
- 38) CIBA, 日特公 昭36-18990
- 39) CIBA, B.P. 921950
- 40) Höchst, D.B.P. 1127019
- 41) Höchst, B.P. 940780
- 42) Höchst, 日特公 昭37-2879
- 43) Allied Chem. U.S.P. 3020279
- 44) 有川, 日特公 昭38-10731
- 45) 橋爪, 有化合, 20, 143(1962)
- 46) BASF, 日特公 昭39-7928
- 47) BASF, B.P. 961418
- 48) Höchst, D.B.P. 1132273
- 49) Hochst, B.P. 940, 779
- 50) Höchst, 日特公 昭36-19483
- 51) Dupont, U.S.P. 2821529
- 52) DuPont, U.S.P. 2844484
- 53) Du Pont, U.S.P. 2844485
- 54) DuPont, U.S.P. 2844581
- 55) DuPont, B.P. 911881
- 56) DuPont, U.S.P. 2969366
- 57) DuPont, U.S.P. 3009916
- 58) DuPont, U.S.P. 3007930
- 59) CIBA, B.P. 887373
- 60) CIBA, B.P. 911477
- 61) ICI, B.P. 894610
- 62) BASF, D.B.P. 1140300
- 63) BASF, Belg P 609423
- 64) BASF, Belg P 627375
- 65) BASF, D.B.P. 1178159
- 66) DuPont U.S.P. 3121718
- 67) DuPont, B.P. 851976
- 68) DuPont, U.S.P. 3017414
- 69) DuPont, U.S.P. 3030370
- 70) DuPont, U.S.P. 3085023
- 71) Höchst, D.B.P. 1129250 (30ページへつづく)

ルスは“可変クロック・タイミング・パルス発生回路”に導入され、これによって各機能回路を逐次動作させるのに必要な制御パルスを発生させる。さて V_W , V_D によって記憶装置の周辺回路が駆動され、 I_W , I_D が指定された番地に送られ、それによって読み出された内容は“一致回路”によって自動的にチェックされる。その結果もし誤りを生じていた場合は、ただちに操作が中止され「STOP」となる。そこで各表示ランプによって、誤動作の所が確認できる。

さて、チェックの結果が“OK”の場合は指定番地に何回目の書込み、読取りを行なったかを D-counter の内容によってチェックする。もし、D-counter に指定された回数の動作が完了されていないときは、同番地の読取り動作を次に行なうので、バッファ・レジスタをリセットする。そして D-counter を“1” count-up していく。

さて、D-counter で指示された回数の読み、書きを終了すると“End”信号が出て、これによりアドレス・カウンタを“1”進める。すなわち、次の番地のチェックをする準備をする。同時に D-counter のリセット、バッファ・レジスタのリセットを行なう。

次の周期は読取り周期であるので、“読み、書き”命令の F·F を切り換える。以上の過程は図中②を通過している過程で示してある。



第 18 図 薄膜記憶装置のブロック線図

(1965年5月6日受理)

文 献

- 1) 後藤, 石橋, 三輪: 信学大全 S6—15 (昭 35).
- 2) I. Danylnchuk, A. J. Perneskin, M. W. Sagal: Intermag 5—4 (1964).
- 3) Oshima, Futami, Kamibayashi: Intermag Conf.

5—1 (1964).

- 4) Maeda, Matsushita: Intermag Conf. 8—1 (1964).
- 5) E. E. Bittmann: Intermag Conf. 9—1 (1963).
- 6) 特許申請中.
- 7) 渡部: トランジスタ・デジタル装置の基本回路設計・製作, 電子科学 2月号 (1965).

—8月号へつづく— (内容: 記憶装置の実際の構成について)

(11ページよりつづく)

- 72) Höchst, B.P. 943957
- 73) Höchst, 日特公 昭38—14119
- 74) Höchst, B.P. 948487
- 75) Höchst, 日特公 昭38—26485
- 76) Höchst, 日特公 昭39—7929
- 77) Höchst, 日特公 昭39—9272
- 78) Sandoz, Belg P. 611271
- 79) CIBA, B.P. 900757
- 80) 大日本インキ, 日特公 昭38—26557
- 81) 有川, 日特公 昭39—9271
- 82) H. Gaertner, J. oil Color Soc. 46, 15 (1963)
- 83) BASF, U.S.P. 3074950
- 84) BASF, B.P. 945675
- 85) 菅原, 染料と薬品 7, 361 (1962)
- 86) BASF, B.P. 923069
- 87) Bayer, D.B.P. 1136040
- 88) Sandoz, 日特公 昭37—10185
- 89) USSRP. 140134
- 90) G. Laendri, Chem. Abst. 45, 10245 i (1951)
- 91) BASF, Belg P. 625666
- 92) Du Pont パンフレット
- 93) BASF, B.P. 926, 245
- 94) BASF, B.P. 970471
- 95) BASF, B.P. 970472
- 96) BASF, B.P. 962860

- 97) BASF, Belgp 612092
- 98) BASF, B.P. 920851
- 99) CIBA, Swiss P 367586
- 100) ICI, B.P. 911206
- 101) ICI, B.P. 968473, BP. 968474
- 102) CIBA, B.P. 882986
- 103) A. Purgin, U.S.P. 3009, 913
- 104) CIBA, B.P. 884821
- 105) Geigy, B.P. 878661
- 106) 三根, 工化 67, 149 (1964)
- 107) 永井, 日特 558512 (昭34)
- 108) 永井, 日化年会講演要旨集/P. 60 (1962) 3件, 永井, 日特 430463, C.A. 61, 16208 (1964)
- 109) 永井, 後藤, 西, 長谷川, 生産研究 15, 25 (1963)
- 110) 西, 永井, 長谷川, 工化 68 (No. 9) に掲載予定
- 111) 永井, 西, 後藤, 長谷川, 工化 67, 2099 (1964)
- 112) 永井, 西, 長谷川, 日化 17 年会講演要旨集 P. 220
- 113) 永井, 西, 長谷川, 工化 68, 321 (1965)
- 114) 西, 永井, 後藤, 長谷川, 日化 18 年会講演要旨集 P. 294
- 115) 永井, 西, 日特出願中
- 116) 永井, 未発表, 永井, 日特出願中
- 117) 永井, 日特公 昭38—21468
- 118) 永井, 後藤, 西, 有合化 23, 318~335 (1965)
- 119) 日本顔料技術協会, 顔料便覧
- 120) 永井・西・長谷川, 工化投稿中
- 121) 永井・西・長谷川, 工化投稿中