

— 研 究 —

ホウ酸コバルト系顔料の水による退色とその防止法[※]

近畿大学応用化学科 桑原利秀・伊藤征司郎

1. 緒 言

ホウ酸コバルト系紫色顔料コバルト・バイオレット・ノーバ(以下、CVNと略す)は著者の一人桑原と安藤によって発明¹⁾された顔料で、色調はリン酸コバルト系顔料(コバルト・バイオレット・ディープ)の青紫色とヒ酸コバルト系顔料(コバルト・バイオレット・ライト)の赤紫色の中間に位置する鮮明な紫色顔料で、耐光耐熱性が良く、プラスチックなどの着色料として使用されているが、空气中に放置しておくとき吸湿して退色する欠点があり、これを防止する必要がある。

本研究は顔料の変退色の防止に関する研究の一環として、今回はCVNの耐水試験を行ない、水による退色と退色防止を水酸化アルミニウム、塩酸性炭酸マグネシウム、亜鉛華および活性亜鉛華(以下、AZnと略す)などを添加して処理を行なう方法について研究した結果、AZnで処理を行なうことが特に有効であることを見出したので、AZn処理による退色防止法について報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 試 料

CVN(比表面積 $10.6\text{ m}^2/\text{g}$)は色調の調整などのための添加剤を含んでいない市販品^{注)}を 110°C で3時間乾燥後、デシケーターに保存して使用した。

使用したAZnは亜鉛塩水溶液に炭酸アルカリを加えて製造された市販の塩基性炭酸亜鉛で、その組成はZnOとして87.9%、 800°C における灼熱減量11.2%であった。

2.2 処理方法

110°C で3時間乾燥したCVNとAZnを所望する混合比(重量比)になるようにそれぞれ採取し、乳バチでよく乾式混合し、無ユウ薬の磁製ルツボに入れて所定の温度で5時間電気マッフル炉中で熱処理を行なったのち、乳バチでよく粉砕し、 110°C で3時間乾燥したものを処理

※ 本報告は色材協会誌47、256(1974)に発表したものの一部であり、変色や変色防止の機構などは原報を御覧下さい。

注) 東洋顔料工業(株)製

— 研 究 —

試料とし、デシケーターに保存して使用した。なお、200°C処理の場合は高温形乾燥器で行なった。

2.3 耐水試験

試料 2.5 g を活栓付き三角フラスコに精ヒョウして取り、水 50 ml を加えてときどき振り混ぜながら $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ の恒温槽中に所定の時間放置したのち、沕過、乾燥 (110°C) し、乳パチで粉碎後、ふたたび 110°C で 3 時間乾燥し、デシケーターに保存して以下の実験に供した。

2.4 測 色

色の測定は前報²⁾とまったく同様に上質の小麦粉をビヒクルとして³⁾白い上質紙に塗布して日立自記分光光度計で行なった。

Fig 1. Reflectance curves of cobalt violet nova (CVN) decolorized by water-proof test
 ① Before water-proof test, ② After water-proof test for 5 days, ③ After water-proof test for 7 days, ④ After water-proof test for 13 days, ⑤ After water-proof test for 19 days

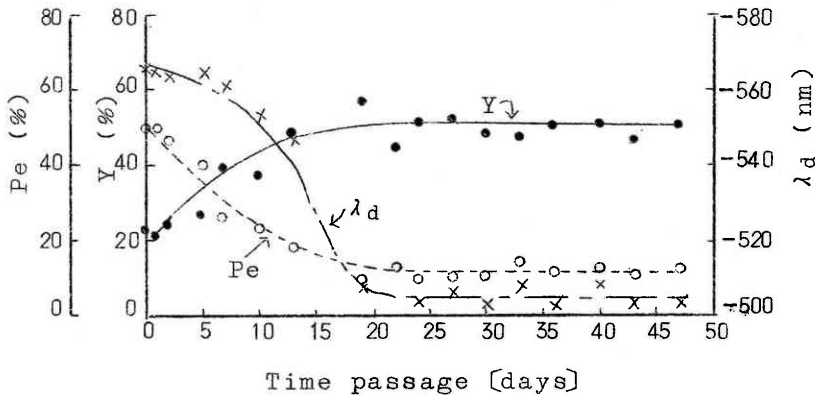
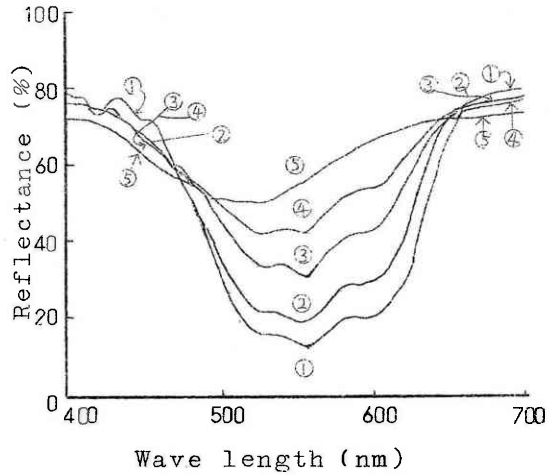


Fig 2. Decoloration of cobalt violet nova (CVN) in water

3. 結 果

3.1 退 色

CVNは水中へ放置することによって時間の経過とともに徐々に退色し、最終的にはピンク色になる。図-1は水中における退色の経時変化を反射率曲線で表わしたものの一部で、①の耐水試験を行なう前の試料、すなわち、原試料は緑からだいだいにかけて深い吸収の谷があり、400～455nm付近の紫から一部青にかけての部分の反射と680～700nm付近の赤の部分の反射と相まって鮮明な紫色を呈しているのがわかる。この試料について耐水試験を行なうと、時間の経過とともに紫から一部青にかけての部分の反射と赤の部分の反射は徐々に低下し、緑からだいだいにかけての吸収帯は浅くなっていき、19日間耐水試験を行なった試料は吸収帯が短波長、すなわち、青の側に移行し、赤側の反射と相まってピンク色にまで退色しているのがわかる。また、耐水試験によって退色した試料の反射率曲線から三刺激値X、Y、Zを等間隔波長法⁴⁾で算出し、さらに、これから刺激純度 P_e 、主波長 λ_d を求め、退色試料の色をC.I.E.法で表わし、退色の経時変化を図-2に示す。この図からわかるように、19日目位までは P_e は減少し、明るさを表わすYは増加し、 λ_d は短波長側に移行し、それ以後は P_e 、 λ_d 、Yともにほぼ一定となり約19日間で退色が平衡に達するのがわかる。

このようにCVNは水によって容易に退色するが、構造の変化はX線回折図からX線的に非晶質となっていた。

- ①、② Treating temp. 200°C
- ③、④ Treating temp. 600°C
- ①、③ Before water-proof test.
- ②、④ After water-proof test for 47 days.

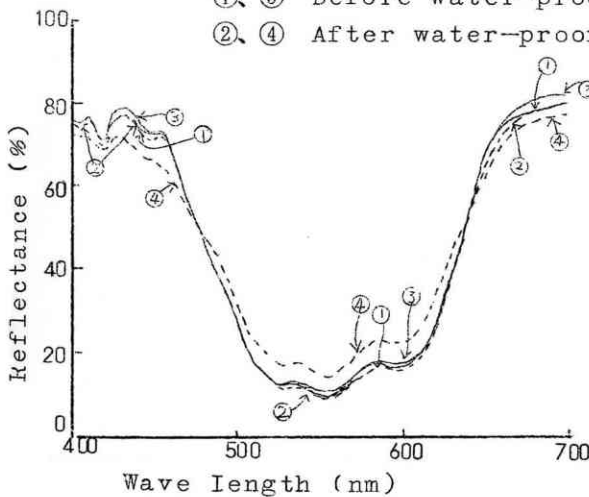


Fig 3. Reflectance curves of cobalt violet nova (CVN) treated with active zinc oxide (AZn), before and after water-proof test. The ratio of mixing (weight) CVN: AZn=8:1, Treating time 5hr

— 研 究 —

3.2 退色防止

3.1で述べたようにCVNは水によって徐々に退色し、最終的にはピンク色になるが、AZnで処理したものは処理条件によってはほぼ完全に退色の防止が可能であった。その1例として、図-3にCVNとAZnを8:1の割合で混合して200°Cおよび600°Cで処理した試料の耐

Table 1. Effect of treatment with active zinc oxide (AZn) on prevention of decoloration of cobalt violet nova (CVN)

Treating condition (Treating time 5hr)		C. I. E.					
The ratio of mixing (Weight) CVN : AZn	Treating temp(°C)	Before water-proof test			After water - proof test for 47 days		
		Y (%)	λ_d (nm)	Pe (%)	Y (%)	λ_d (nm)	Pe (%)
1:0 (Non-treated)	—	22.63	-565.3	49.4	50.61	-503.5	12.4
12:1	200	19.92	-565.6	53.4	18.78	-565.0	56.1
10:1	200	19.03	-565.8	54.6	18.42	-565.3	56.2
8:1	200	19.31	-565.3	54.7	18.47	-564.9	56.4
6:1	200	19.69	-565.6	54.1	19.03	-565.3	55.2
4:1	200	20.98	-565.3	54.5	20.24	-565.2	54.8
12:1	350	19.50	-565.0	54.9	18.95	-565.2	54.9
10:1	350	19.55	-564.7	55.0	19.34	-565.2	55.2
8:1	350	20.27	-565.0	54.0	19.30	-565.1	54.6
6:1	350	20.65	-565.3	53.6	19.52	-564.8	54.3
4:1	350	21.53	-565.3	51.8	20.71	-565.4	52.1
12:1	500	19.80	-565.3	54.5	20.67	-564.9	52.4
10:1	500	20.00	-565.1	54.3	21.21	-565.0	52.0
8:1	500	20.65	-565.1	53.3	22.34	-565.2	49.7
6:1	500	20.96	-565.1	53.3	23.64	-564.8	47.9
4:1	500	20.63	-565.4	52.7	24.12	-565.1	46.9
12:1	600	19.41	-565.0	54.9	19.90	-564.3	50.7
10:1	600	20.62	-564.8	54.3	21.40	-564.4	47.6
8:1	600	20.18	-565.0	54.0	23.65	-564.3	45.3
6:1	600	20.87	-565.4	52.7	24.67	-564.4	43.8
4:1	600	21.36	-565.1	56.2	28.89	-564.2	37.2

— 研 究 —

水試験前後の反射率曲線を示す。これからわかるように、 200°C で処理した試料は耐水試験前後の反射率曲線がほとんど同じで、ほぼ完全に退色の防止が可能であるのがわかる。しかし、 600°C で処理した場合は試験後の試料の反射率曲線は、試験前の試料の反射率曲線に比べて紫から一部青にかけての部分の反射と赤の部分の反射は低下し、緑からだいたいにかけての吸収帯は浅くなっており、 200°C で処理した試料ほど完全には防止できていないのがわかる。

表-1に種々の条件で処理した試料の耐水試験前後の反射率曲線から算出した、 Y 、 λ_d 、 P_e を示す。この表からわかるように、耐水試験前後の値を比較すると、 200°C および 350°C で処理した試料は耐水試験後はわずかではあるが Y は小さくなり、 P_e は大きくなる傾向を示すのに比らべて、 500°C および 600°C で処理した試料の試験後の値は逆に Y は大きく、 P_e は小さくなる傾向を示しており、このような傾向は3.1の退色の場合と同じであり、 500°C および 600°C で処理した試料は 200°C や 350°C 処理に比らべて退色の防止効果が劣るのがわかる。また、 λ_d はいずれの条件で処理した試料でも耐水試験後の値はわずかに変化する程度であった。なお、防止効果におよぼす混合比の影響は 200°C や 350°C 処理ではほとんど見られないが、 500°C や 600°C 処理ではAZnの量が増加するほど効果が劣る傾向を示した。

このように、 200°C および 350°C で処理することによりほぼ完全に退色の防止が可能であるが、構造的にもX線回折図から、 200°C で処理して水中に放置しても退色しなかった試料の回折図は耐水試験前の試料と同じで、回折強度の低下も見られず、変化していなかった。

4. 結 論

CVNの水による退色とその防止法について検討した結果、CVNは水中へ放置すると徐々に退色し、最終的にはピンク色になり、X線的に見ると非晶質となる。この退色の防止を目的としてホウ酸コバルト系顔料に活性亜鉛華を添加し、 200°C および 350°C で処理した場合、ほぼ完全に退色の防止が可能となったが、 500°C および 600°C で処理した場合は退色の防止効果はある程度認められるが、 200°C および 350°C で処理した場合ほどの効果はなかった。水中で退色する試料の着色力は耐水試験によって著しく減少するが、退色を防止した試料はほとんど同じで、構造的にも変化していなかった。

文 献

- 1) 桑原、安藤：特許 197878
- 2) 伊藤、桑原：色材、46、663(1973)

— 研 究 —

- 3) 長江、杉山、桑原、福田：色材、33、297（1960）
- 4) 福田：色の測定と応用、p. 102、日刊工業新聞社（1962）