総説

螢光白色染料について

住友化学工業株式会社 大林 謙 朗*
大阪製造所化成成品研究部

1. は し が き

螢光の現象は今日では染料化学の分野のみでなく、生物学、農学、薬学、分析化学やこれらに関連した基礎の物理化学の方面にも広く利用されるようになった。しかし螢光現象の工業的利用に関してもつとも成果をあげているのは螢光白色染料の分野であろう。とくにわが国では、清潔さを好む国民性に合致したため国産開始後わずか 10 余年の間に急速な普及をみ、今日では染料の重要な一種属としての地位を確保するに至った。第 1 表にわが国の螢光白色染料の統計を示したが、昭和 39 年度の生産数量、生産金額はともに全合成染料の 10% 強に達し、なお目ざましい伸長をつづけている。

螢光白色染料の用途は多岐にわたるが、わが国における昭和 38 年度の用途別使用比率は洗剤用 20%、紙用 34%、繊維用 43%、プラスチックその他用 3% と推定され、逐年洗剤用の比率が高まっている。国産の約 90% はビストリアジニルアミノスチルベン型染料が占めてい

る。

本稿では螢光白色染料の化学構造とその諸性質についてのべる。なおこの総説は第 7 回染色化学討論会において著者の行なつた特別講演をまとめて、加筆したものである。

2. 螢光白色染料の化学構造

螢光白色染料の発展の歴史についてはすでに多くの紹介があり、また化学構造上の分類についても数々の提案がなされている¹⁾。工業的利用の発展の歴史をふりかえつてみると、商品となつた最初のもは旧 I. G. 社が第 2 次大戦前に開発したジアミノスチルベン・ジスルホン酸誘導体の Blankophor B, R であるが、戦後スイス 3 社が本染料に注目し、本格的な研究をすすめてその発展に寄与し、Blankophor (Bayer) とともに Tinopal, (Geigy), Leucophor (Sandoz), Uvitex (Ciba) 等の商品が世界市場に紹介された。各社の製品の構造をしらべてみると、主要品種として各社ともビストリアジニルアミノスチルベン型 (第 2 表, a-1) 染料をもち、置換基 X, Y の組合せにより木綿、紙、洗剤用等各種使用目的に応じた品質のものを商品に加えているが、研究初期には各社独自の母体構造の探索を行なつたことが特許文献および商品からうかがわれる。

すなわち、Geigy はビスアシルアミノスチルベン型 (a-2) やこれと (a-1) 型などとの組合せによる非対称型、トリアゾール型 (d-5, h-2) のほか、感光色素から由来するオキサニオン型 (e-4)、ピラゾリン型 (c-3) などの開発をすすめた。Sandoz はクマリン型 (b-1) で先鞭をつけ、また Ciba はビスオキサゾール型 (d-1)、ビスイミダゾール型 (e-1) に主力を置いて合成繊維用染料の開発に成功したが、これらは医薬研究からとり入れたものとみられる。戦後ドイツ各社は立ちおくれたが、その後アメリカ、日本も加わつて活発な研究が続けられており、最近では a-1 型のほか各種のクマリン型、ナフタルイミド型、オキサゾール型などが各国の研究陣の注目するところとなつている。

第 1 表 わが国の螢光白色染料統計
(数量 トン、金額 億円)

年度	全合成染料		螢光白色染料			
	生産量	生産額	生産量	同比率	生産額	同比率
昭28	20,787	140	43	0.2	—	—
30	19,942	142	315	1.6	5.9	4.2
32	21,632	154	833	3.8	12.4	8.1
34	23,907	180	1,553	6.5	18.5	10.3
36	27,457	218	2,918	10.6	27.6	12.9
37	28,316	234	3,041	10.8	31.7	13.6
38	33,518	287	3,921	11.7	37.0	13.9
39	35,067	310 (推定)	3,972	11.3	40.0 (推定)	

* On Fluorescent White Dyes

KENRO OHBAYASHI, Sumitomo Chemical Co., Ltd., Kasugade-cho, Konohana-ku, Osaka, Japan

第2表 主要蛍光白色染料の化学構造 (用途別)

a. セルロース繊維（木綿，紙）用

a-1. ビストリアジニルアミノスチルベン型

一般式

例 $(X = -NH-\text{C}_6H_{10}-SO_3Na, Y = -NH-\text{C}_6H_{10}-)$ Leucophor B (Sandoz)

(X = -NH-) Y = -N(CH2CH2OH)2 Tinopal 2 B (Geigy)

Whitex BB (住友)

a-2. ビスアシルアミノスチルベン型

Pontamine White 2 GT
(duP)

a-3. ビスウレイドスチルベン型

Blankophor R (Bayer)
Whitex R (住友)

b. 羊毛用

b-1. クマリン型

b-2. ピラゾリン型

C. ポリアミド用

c-1. ビストリアジニルアミノスチルベン型 (a-1 と同じ)

c-2. クマリン型 (b-1 と同じ)

c-3. ピラゾリン型 (b-2 と同じ)

d. ポリエステル用

d-1. ビスオキサゾール型

Uvitex ERN (Ciba)
Whitex ERN (住友)

d-2. スチリルオキサゾール型

d-3. ナフタルイミド型

Mikawhite AT, ATN
(三菱化成, 日本化薬)

d-4. クマリン型

d-5. トリアゾール型

e. ポリアクリロニトリル用

e-1. ビスイミダゾール型

e-2. ビスオキサゾール型

e-3. クマリン型

e-4. オキサシアニオン型

e-5. ナフタルイミド型 (d-3 と同じ)

f. アセテート用

f-1. クマリン型 (b-1 と同じ)

f-2. オキサシアニオン型 (e-4 と同じ)

f-3. ナフタルイミド型 (d-3 と同じ)

g. ポリプロピレン用

g-1. ビスオキサゾール型

h. 洗剤用

h-1. ビストリアジニルアミノステルベン型 (a-1 と同じ)

h-2. クマリン型 (b-1 と同じ)

h-3. トリアゾール型

i. 塩化ビニル樹脂用

i-1. クマリン型 (b-1 と同じ)

i-2. ナフタルイミド型

i-3. トリアゾール型

わが国では昭和 27 年頃より国産が開始され、まず a-1 型染料が発売されたが、数年にして輸入染料追隨の域を脱し、需要の厳格さに刺激されて品質の改良が進んだ結果、外国品を凌駕する性能のものが各社より出されている。d-1 型について b-1 型、b-2 型などの羊毛、ナイロン、合成樹脂用などの国産化が達成された。さらに最近数年の間に Daitophor AN (大阪府大、小西)、Mikawhite ATN (東京工大、笠井)、Mikephor EB (三井化学)、Whitex NKR, SNK, SNP (住友化学、日本化学工業所) などの合成繊維用染料があいついで発明されたが、これらは世界最高の性能のものである。この間学界においても新染料の合成や染色研究が活発に行なわれて業界の発展に大いに貢献した。このようにわが国の蛍光白色染料は、他種属染料に比べて高い技術水準をもつて国際的評価を受けうる内容を備えるに至り、染料輸出および技術輸出の先頭にたつて日本染料の声価を海外に高める主役となつている。

蛍光白色染料の化学構造はカラーインデックスなどに少数のものが公表されているのみであり、メーカー各社の研究はほとんど特許文献によつてその内容を知りうるにすぎない。ここに用途別に現在わが国でおもに実需の対称となつているとみられる基本構造を第2表にまとめた。

3. 螢光白色染料の諸性質

市販せられる染料については発売会社のパンフレット類に蛍光特性や染色性が記載されており、また化学構造とこれら諸性質との関係についても多くの総説や論文がある²⁾。従来の有色染料とちがつて、蛍光白色染料は吸収した光エネルギーを青色蛍光として発する性質を利用して素材の黄味を消し、白さを高めるものであつて、有色染料とは全く異なる原理にもとづいている。このため蛍光に由来する種々の特性をもっている。

a. 吸収と蛍光エネルギー分布（蛍光の色相）

蛍光白色染料として使われるものは通常近紫外部の 320~380 m μ 辺に吸収主波長をもち、420~460m μ に蛍光反射エネルギー分布の極大をもつ青紫色ないし青緑色蛍光を發するものである。前記の a-1 型染料では吸収主

波長（水溶液）と蛍光主波長（木綿上）の差は $90 \sim 93 \text{ m}\mu$ で一定であり、X, Y 置換基の種類により、十分精練漂白された木綿上で $435 \sim 445 \text{ m}\mu$ の蛍光を示す。第1図はWhitex BB (a-1 型) の水溶液の紫外吸収(…)と木綿染色布の蛍光エネルギー分布(一)を示すもので主波長の差は $90 \text{ m}\mu$ である。第2図は2, 3の染料の木綿上での蛍光スペクトルを示し、Whitex R ($426 \text{ m}\mu$) は紫味の白さ、Whitex BB ($440 \text{ m}\mu$) は中性の白さ、Tinopal GS ($455 \text{ m}\mu$) は緑味の白さを目に感ずる。同一染料でも染色濃度や対称繊維によつて蛍光主波長は第3表のように変化する。また繊維の精練度合や繊維の種類によつて固有の黄味の程度が異なるために、増白のための最適の蛍光色相がちがつてくる。さらに青味付の染顏料を少量併用することによつて視覚される色相および増白効果は著しく影響をうける。

第1図 Whitex BB の吸収および蛍光スペクトル

第2図 各種染料の蛍光スペクトル（セルロース繊維）

第3表 蛍光白色染料の吸収と蛍光

染料	紫外吸収		蛍光エネルギー分布	
	溶媒	主波長(mμ)	繊維(染色濃度)	主波長(mμ)
Whitex BB	水	350	木綿 (0.05%)	440
Whitex WB	アルコール	376	木綿 (0.5%)	442
			羊毛 (0.1%)	445
Whitex ERNconc.	DMF	362	ナイロン (0.1%)	432
Whitex SNK	DMF	378	テトロン (1%)	428
			ポリプロピレン(1%)	428

b. 光異性化

第3, 4図はa-1型染料の水溶液の光異性化を示したものである。とくにうすい水溶液中で光をうけると急速に異性化(トランス→シス)をおこして蛍光を失い、染色性がなくなる。a-2型, a-3型, d-5型などもスチルベン構造にもとづく光異性化をおこす。したがってスチルベン構造を有する染料を使用するさいに水溶液に光をあてないようにする必要がある。最近 d-1型, g-1型などのビスオキサゾール型染料も光異性化をおこすことが知られたが、これらの染料は水溶性がなく、市販される形態も分散ペースト状であるため、希釈した分散液に光が当たっても異性化をおこすおそれはない。

c. 濃度消光と最高白度

蛍光の特性として、一定濃度以上に染色濃度を上げると染色物の蛍光強度は最高点を経て次第に低下する。蛍

第3図 水溶液の光異性化

第4図 光異性化の速度

光エネルギー分布の主波長も濃度とともに次第に長波長にうつり、蛍光色相も青緑色に変わる。これに伴なつて増白効果も最高白度点をすぎるとそれ以上の濃度では低下してゆく。第5, 6図はこの関係を Whitex BK conc(セルロース繊維) および Whitex ERN conc(ポリエステル) について示したものである。この性質は染料の純度にも関係があるが本来染料構造に固有の性質であつて、少量の使用で高い最高白度に到達する染料の選択が新染料開発の1つのポイントになつており、この点で国産のセルロース繊維用, ポリエステル用, ポリアクリロニトリル用, ポリプロピレン用などの染料は外国染料よりも高い最高白度を与える。

d. 染色性と蛍光増感

a-1型染料はセルロース繊維に対する染色の速さによつて速染型と遅染型に分類される。染色性は直接染料と同じく染色温度, pH, 塩類, 界面活性剤などの影響を受けるが、本質的には染料構造に関係がある。一般に分子量の小さいものやスルホン酸基, カルボン酸基などの水溶性基を多くもつものは遅染型である(Whitex BB)。遅染型染料もパルプ染色ではかなり染色が速く、吸尽率

第5図 Whitex BK cc の増白効果

第6図 Whitex ERN cc の増白効果 (ポリエステル)

光エネルギー分布の主波長も濃度とともに次第に長波長にうつり、蛍光色相も青緑色に変わる。これに伴なつて増白効果も最高白度点をすぎるとそれ以上の濃度では低下してゆく。第5, 6図はこの関係を Whitex BK conc(セルロース繊維) および Whitex ERN conc(ポリエステル) について

も高い。また洗剤配合用としては家庭洗たくが短時間のためとくに初期吸収の速い染料が好まれる (Whitex 4 BM など)。

a-1 型染料の染浴にアニオン活性剤を添加すると、染料の分散が高まり分子間相互作用が減少するため蛍光強度が高まって、未添加の場合よりも高い増白効果がえられる。この現象は染色物を洗たくするさい、染料が脱落するにもかかわらずえつて白度が高まることでみられる (蛍光増感現象, 矢部, 林; 工化, 58, 345(1955))。

e. 日光堅ろう度

日光堅ろう度は従来もつとも議論の対称となつたところであり、国産開始当初はセルロース繊維用染料の分解物で着色をおこして問題となつたこともある。しかし染料の純度が向上し、対繊維使用量が増して染色物の白度が高くなるにつれてこの声はきかれなくなった。高濃度染色物では日光による蛍光の退色はゆるやかであり、残留蛍光によつて白度が維持されるうえ、分解物による着色も実質上ないので十分な日光堅ろう度がえられる。第7図は Whitex BF conc (a-1 型) のナイロン膜染色物の耐光性を示すものであるが、染色状態では光異性化はおこらず染料は次第に分解して蛍光が減退してゆく。このさい 400 m μ 以上の新しい吸収、すなわち染料の分解

第7図 Whitex BF のナイロン膜染色物の耐光堅牢度 (キセノンランプ照射)

第8図 蛍光白色染料の耐光性 (染色濃度と蛍光強度低下の関係)

物による着色を生じない。これは木綿上でも同様である。第8図は2, 3の a-1 型染料の染色濃度と Fade-Ometer 照射 1 hr, 24 hr の間の蛍光強度低下率を求めたものである。2%の高濃度白色物では 24 hr 照射後も約 60% の蛍光が残留しており、白度低下はごくわずかである。

Whitex 類の日光堅ろう度を第 4-1, 4-2 表に示す。(ISO 法, キセノン耐光試験機による)

第 4-1 表 Whitex の日光堅ろう度 (その 1)

染料	綿金幅	ビスコースレーヨン
Whitex BK conc	2	3
Whitex BO conc	2	3
Whitex BF conc	2~3	3
Whitex 4 BM conc	2	3
Whitex BB conc	2	3
Whitex BWB conc	2	3
Whitex SF conc	2	3

第 4-2 表 Whitex の日光堅ろう度 (その 2)

染料	繊維 アミラン タフ	羊毛サ ージ	絹羽 二重	アセテ ート	テトロ ンタフ タ	パイ レン
Whitex WS	1	1	1	2	—	—
Whitex RP	3	2	2	—	—	—
Whitex WG	3	2	2	—	—	—
Whitex ERN	—	—	—	—	5	—
Whitex NKR	—	—	—	—	—	5
Whitex SNK	—	—	—	—	—	6

羊毛用染料は一般に日光堅ろう度が低く、とくに b-1 型のは日光によつて淡カッ色の分解物を生ずるうえに、羊毛自体の黄変がかさなつて著しく低い評価をうけている。染料自体の堅ろう度向上とともに、蛍光処理された羊毛の光による黄変を防止することも必要と考えられるのでむずかしい問題である。ナイロン用染料も他の合成繊維用染料の高い堅ろう度と比較して改良が要望されているが、合成繊維用のうちでもポリエステル用、ポリアクリロニトリル用、ポリプロピレン用などの国産品は 5~6 級以上の堅ろう度のものが市販され十分満足されているようである。なお日光堅ろう度は日光のもとで試験を行なうべきであり、キセノンでは日光照射には近い結果がえられるが、Fade-Ometer では正しい堅ろう度がえられない。第5表に日光, キセノン, Fade-Ometer 使用による堅ろう度の比較をあげる。

合成繊維用染料の予測しえなかつた高い日光堅ろう度と、一方 Uvitex ERN (d-1 型) では高濃度染色物ほど日光堅ろう度がかえつて低下する現象ならびに堅ろう

第5表 Whitex の日光堅ろう度

繊維	染料	染色濃度	日光	キセノン	Fade-Ometer
木綿	Whitex BO conc	0.04%	2~3	2	1
		0.07	2~3	2~3	1
		0.12	2~3	2~3	1
		0.27	3	3	2
ナイロン	Whitex RP	0.20	3	3	1~2
		0.40	3	3	1~2
		1.00	3~4	3~4	2~3
ナイロン	Whitex WG	0.10	3	2~3	1
		0.20	3	2~3	1
		0.40	3	3	2
羊毛	Whitex WS	0.10	1~2	1~2	0
		0.20	1~2	1~2	0
		0.40	1~2	1	0
		1.00	1	1	0

度測定の問題などは現在学界、業界の研究課題となつている。

f. その他の諸堅ろう度

日光堅ろう度以外の諸堅ろう度を第 6-1, 6-2 表に示した。

洗たく堅ろう度：

前述のように最高白度点近くの染布では、洗たくにより染料が明らかに脱落するにも拘らず白度が上昇する現象もみられるが、一般に蛍光白色染料の洗たく堅ろう度は有色染料なみである。洗たく一着用をくりかえすと、

第6-1表 Whitex の諸堅ろう度 (その1)

染料	繊維	洗たく		塩素		酸(酢酸) 300 g/l	熱* 200°C, 30秒
		1回目	3回目	0.5 g/l	2 g/l		
Whitex BK conc	木綿	5	3~4	4	3	4	98.5
Whitex BO conc	木綿	4~5	3~4	3	2~3	4~5	95.4
Whitex BF conc	木綿	4~5	3~4	3~4	3	4~5	97.6
Whitex 4 BM conc	木綿	5	5	4	3~4	—	—
Whitex BB conc	木綿	4	3	4~5	4	5	97.4
Whitex BWB conc	木綿	5	3~4	4	3~4	—	—
Whitex SF conc	木綿	4~5	3	4	3~4	—	—
Whitex R ex. cc.	木綿	5	—	1~2	1	(着色)	—

* 熱処理前を 100 とする蛍光強度比

第6-2表 Whitex の諸堅ろう度 (その2)

染料	繊維	洗たく	塩素		酸(酢酸) 300 g/l
			0.5 g/l	2 g/l	
Whitex WS	アミラン	2~3	5	4~5	3~4
"	羊毛	3	1	1	2~3
"	絹	2~3	1	1	—
"	アセテート	3	3~4	2~3	3
Whitex RP	アミラン	4	4~5	4~5	5
"	羊毛	4	1	1	5
"	絹	3	1	1	—
Whitex WG	アミラン	3~4	5	4~5	5
"	羊毛	4	1	1	5
"	絹	3	1	1	—
Whitex ERN	テトロロン	5	—	5	3~4
Whitex NKR	パイレン	5	—	5	5
Whitex SNK	パイレン	5	—	5	5

紫外線を吸収する染料分解物が繊維上に蓄積して蛍光を阻害することが考えられるが、実さいには分解物は洗たくのさいかなり脱落するのであまりこの影響はない。

塩素堅ろう度：

a-1 型染料は、その化学構造上本質的に塩素に対して弱いものである。クロライト漂白された繊維中に残留する塩素や、家庭洗たく時の塩素系漂白剤との併用や、水道水中の塩素イオンなどが問題となるが、水道水中の塩素イオンは極めて少いので実質上害をうけることはない。a-1 型染料の水溶液にサラン粉溶液を加えると急速に染料の分解がおこるが、染布上では一般にかなりよく塩素に耐える(堅ろう度表の数字は染布について測定したものである)。構造上 X, Y とともに第2級アミンの組合せの場合がもつとも塩素に強く、X, Y とともに第1級アミンの場合は塩素の作用をうけ易い。最近家庭洗たくのさい蛍光白色染料入りの洗剤を塩素系化学漂白剤と併用する

ことが行なわれるが、400 ppm 程度の塩素イオンを含む浴中でもかなり安定な染料が開発されている(Whitex BWB, SF)。塩素イオンと染料分子中のイミノ基との反応が無蛍光化の原因と考えられ、トリアゾール型やビスアシルアミノステルベン型は塩素に強い。また合成繊維用染料も強い塩素堅ろう度を有し、とくにアクリル繊維用染料はクロライト漂白と同浴処理でなければ十分な白度がえられないほどであるが、これは染料自体が塩素イオンに強い

うえ、染色時の熱による繊維の着色がクロライトで漂白される効果が相乗されるためである。

耐酸性、耐薬品性：

前処理をうけた繊維中の残留酸やパルプ染色における硫バン、樹脂加工における酸性触媒、酸性浴で使用する染料の酸に対する安定性などが問題となる。a-1 型染料でナイロンを染色する場合、微酸性で沈殿を生ずる染料は使用できないが、pH 2 まで十分に耐えて高白度のえられる染料がある (Whitex RP)。硫バン添加のパルプ染色時にも pH 3~4 まで十分に耐える染料がある (Whitex BB, BN)。樹脂加工能率向上のため樹脂浴中に添加して一浴で併用できる染料が望ましいが、綿加工用樹脂と相溶性がよく、酸触媒を含む同浴で処理できる染料も最近開発せられた (Whitex BRF)。カチオン性の紙加工用樹脂やガチオン性柔軟剤と共存すると染料の沈殿が生成して白度低下の原因となるので、これらとの併用性のすぐれた染料の開発が望まれている。

アルカリやアルカリ性還元剤に対する a-1 型染料の堅ろう度は非常に高く、遊離 NaOH を含む洗剤と 120~130°C に加熱しても変化はおこらない。

耐熱性：

染色物の乾燥工程、樹脂加工におけるキュアリング、染色物のアイロンプレスなどにおける加熱の問題があるが、a-1 型染料は一般に水分、pH の影響にかかわりなく熱により一時的に蛍光強度が低下する性質がある (温度消光)。しかし冷えれば蛍光強度はもとに復するので、100°C 以下の温度ではとくに影響されることはない。200°C、30 秒のアイロンプレスでも蛍光の低下はわずかである。しかし糊付工程で Soluble Starch や PVA が使われている場合は乾燥のさいわずかながら白度低下のおこることがある。合成繊維用染料も一般に耐熱性が高く、昇華堅ろう度は 4 級以上である。

文 献

1) 化学構造分類に関するもの；

八木、吉田、大幡；“蛍光” 南江堂 (1958)
岡崎；有合化，20，1073(1962)，工化，67，25(1964)
大久保；染色工業，12，564 (1964)

2) 化学構造と諸性質の關係に関するもの

蛍光性と化学構造：

吉田；染料と薬品，8，226 (1963)，折田；染料と薬品，8，240(1963)，Pestemerら；SVF Fachorgan，19，420 (1964)

光異性化：

増尾、木村；工化，62，113 (1959)，野口、前川；有合化，20，172(1962)，Wagner；SVF Fachorgan，19，466 (1964)，Theidel；Melliand Textilber.，45，514 (1964)，Daruwalla；Textile Res. J.，31，263 (1961)

蛍光増感：

矢部、林；工化，58，345 (1955)，63，118 (1960)

合成、性質に関するもの：

(スチルベン系)

矢部、林；工化，60，740 (1957)，61，78 (1958)，63，118，978，991 (1960)，野口、前川；有合化，19，920 (1961)，20，62，170 (1962)

(ベンジジン系)

犬飼、植田；名工試報告，2，267 (1953)

(カルバゾール系)

小田、吉田ら；工化，56，549，711，713，714 (1953) など

(トリアゾール系)

利根川、情野；染色工業，10，544 (1963)

(オキサゾール系)

小西、黒木ら；有合化，20，848 (1962)，工化，66，69，789(1963)など，野口、浜野；有合化，20，258 (1962)，丸山ら；工化，65，1071 (1962)

(ナフタルイミド系)

岡崎ら；有合化，14，558 (1956) など

(昭和 40 年 9 月 2 日受理)