— 綜 説 —

スレン染料製造における今後の問題¹⁾

Certain Problems of To-day and To-morrow in the
Manufacture of Vat Dyes.

牧 鋭 夫 *

Toshio Maki

I 緒 論

各種繊維の中で、木綿は常に量的に、他をはるかに引き離して、高い王座を占めている。木綿に適用して、最高の堅牢性と、美しさを発揮するスレン染料は、染色方法が普通染料に比し、稍めんどろであるという、当初の困難も年と共に改善克服せられ、その値段が高いにも拘らず、優秀なるものを愛好する近代的欲求によく合致して、世界的に近年益々めざましい発展を示しつつある。

第2次大戦後、ドイツに代つて、量的に世界第一位の合成染料生産をしている米国は、恐らく世界最大のスレン染料消費国であり、米国の染色界は今や Vat dye の黄金時代とさえいわれている²⁾。1952年度における米国の合成染料生産は 65,800 t で、前年 51年度の 84,860 t に比べると、大巾の減少になっており、米国に不況来るといわれた、その一端を反影することにもなるのであるが、しかも建染染料は全体の 39% と、従来にもまして高い比率を示し、2位の直接染料の 18%、3位の硫化染料の 13% をはるかに引き離している。Vat dye の中、アンスラキノン系が量的に全米国染料の 25% を占め、Indigo 及び Thioindigo 系が 14% となつている³⁾。

英国においても、スレンの製造及び使用については極めて熱心であり、ことに第2次大戦後、旧 I.G. 技術の取り入れにより、品種及び商品形態において、格段の進歩を示している如くである。I.C.I. は Caledon という名称で 60 数種のスレンを造り、L.B. Holliday は Paradone という商品名で 10 数種のスレンを出し、両者合せて約 80 種のスレンが工業化されている模様であり、更に Powder Fine, Paste Fine 及び Soledon (Indigo-sol 型) などの形態において、製品の種類は甚だ多くなつている。英国の Michie 及び Thornton が最近書いた The Printing Efficiency of Vat Dyes という論文⁴⁾

の中でも、研究者、染料メーカー、捺染業者及び捺染機械技術者等のもたらす進歩により、捺染に対する建染染料の実用は、常に着実に、いよいよ増加の一途をたどると述べている。

日本においても、スレン製造の技術は近年大いに進歩し、品質的には世界水準に接近しつつあると思われるが需要面において、従来わが国染色業者が、値段の高い高級染料を敬遠するという傾向が強かつたため、生産量が尙極めて少く、品種においてもまだあまり伸びていない。昨昭和 28 年度、日本のスレンは前年に比べて大分増加し、60 t になったが、全国産合成染料 20,900 t に対しては僅に 0.29% に過ぎない。最近 1 ケ年 (28.4~29.3) の生産実績リストに載っている国産スレンは、第 1 表の 21 種であるが⁵⁾、メーカーの出している Pattern card には約 40 種が挙つており、他に会社の実験室で研究を終つて、製造に移つていないものが 20~30 種は推定されるので、スレンの潜在的生産能力は日本も相当なものである。

第 1 表

本邦生産スレン染料 (昭和28年4月~29年3月実績)
——生産量順位, 数量略——

1. Threne Blue RSN
2. " Dark Blue BO
3. " Brilliant Violet 2 R
- * 4. " Khaki BG
5. " Yellow GCN (Algol)
6. " Blue GCD
7. " Black BB(N)
8. " Olive Green B
9. " Brilliant Green B
10. " Khaki GG
11. " Brilliant Pink R
12. " Blue BCS
13. " Brown G
- *14. " Brown M
- *15. " Brilliant Green BB

* 東京大学工学部応用化学科

- *16. Threne Olive B
 17. " Orange R (Algol)
 *18. " Scarlet G
 19. " Brilliant Green FFB
 20. " Blue 3 G
 21. " Brilliant Violet 3 B
 備考 * 印は内地メーカーの特殊商品名

以上の如き次第で、スレン染料製造における今後の問題といつても、世界的の見地からと、日本的の立場からとでは、自ら異なるものがあるが、こゝには先ず主として、世界的の一般の見地から問題を論ずることとし、最後に少しく日本の特殊事情に言及する程度にしたいと思う。

今までに、ドイツが市場に送り出したスレンは、約200種もあるので、あらゆる優秀な、完璧な建染染料が出来ているのかと思うと、そうではなく、尙一層すぐれた性能を持つ品種への要望はつきないのである。例えば、スレンには Blue RSN をはじめ、日光 7~8 級の強い青は多いが、大部分は塩素に弱い。最近ドイツ Bayer の出した Indanthrene Brilliant Blue 4 G は、有名なコバルト・フタロシアニン系であり、稍緑調ある鮮明な青で、日光 8 級だが、塩素は 1 級で最も弱い。塩素に強いのは、あまり一般に知られていないチアゾール系の Blue CLG 及び CLB⁽⁹⁾ など 2~3 種である。また黒にしても、現在の Threne Black BB の如く後処理をせずに直接 Deep black にそまり、しかも値段の安いものが望まれるが、仲々ない。紫でも色が鮮明で、水滴であまり赤くならず、しかも淡色ないし中色染で日光 7~8 級程度に高いものが従来なかつた。先頃我々の研究室で合成した Acenaphthene Violet のジクロル体⁽⁷⁾は略々これらの点を満足させる。しかしスレンにおいて、現在まで特に欠けていると一般にいわれるのは、日光に強く濃く染まる美麗な赤と、日光に強く鮮明な緑調の黄である。以下この二つについて、少しく現状を検討してみよう。

II スレン染料における赤

現在のスレンにも、良い赤色系は決して少くない。橙赤から赤紫まで入ると、市販スレンの赤色系として、約 26 種を数えることが出来る。代表品種の構造式と共にそれらを第 2 表に挙げてある。Scarlet の中にはナフトール染料に匹敵する鮮明さを有し、更に堅牢度の高いものがあるし、その他の赤にしても、普通の直接染料などには見られない、色調のよいものが少からずある。しかも尙スレンの赤に不満の声をきくのは、スレンが高価な最高級染料であるために、これに対する要求の水準

もまた甚だ高いのだと了解する。即ち望ましいスレンの赤としては、Rhodamine 6GCP に類する鮮麗な Pink で、1~2% の染料を用いて濃色に染まり、かつ日光堅牢度 6 級以上のものと考えてよろしいであろう。水準をこの程度にすると、現在のスレンには、まず合格品種がないということになる。

第 2 表のはじめに挙げた、一群のチオインジゴ系の中で、[1] 式の Threne Brilliant Pink R は、外国においても、日本においても、スレンの代表的赤であり、その鮮明かつ濃色の Pink は、合成染料の中でも、木綿染料として類例があまり多くなく、優に塩基性染料に伍し得る程度のものである。遺憾ながら日光 5 級でスレンとしては最下位にある。ドイツがスレンの日光規格を 5 級まで許しているのも、或はこれらチオインジゴ系 Vat dye のためではないか、とさえ思われる程である。若しこの Threne Brilliant Pink R と同色調、同濃度で、日光 7 級前後のものが製造、市販されたら、スレン染料の赤に対する一大進歩といつてよいであろう。

第 2 表

- [1] Threne Brilliant Pink R⁽⁸⁾ (日光 5)
 外に [2] Bril. Pink 3 B⁽⁹⁾ (日光 5)
 [3] Scarlet B⁽¹⁰⁾ (日光 6)
 [4] Printing Pink FFB⁽¹¹⁾
 [5] Printing Red 3 B⁽¹¹⁾
 [6] Red Violet RH⁽¹²⁾ (日光 5)
 [7] Red Violet RRN⁽¹³⁾ (日光 5)

- [8] Threne Red RK⁽¹⁴⁾ (日光 7~8)
 [9] Threne Bril. Pink BBL⁽¹⁵⁾ (日光 7~8)
 外に [10] Bril. Pink BL⁽¹⁵⁾
 [11] Red Violet RRK⁽¹⁶⁾ (日光 7~8)
 [12] Bordeaux BB⁽¹⁵⁾

- [13] Threne Rubine R⁽¹⁷⁾ (日光 6)

[14] $R = \text{CH}_3$, Threne Red GG⁽¹⁹⁾ (日光 6~7)

[15] $R = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$, Scarlet R⁽²⁰⁾ (日光 6)

[16] Threne Scarlet RM⁽²¹⁾

外に [17] Scarlete GK⁽²¹⁾ (日光 7)

[18] Threne Bordeaux RR⁽²²⁾ (日光 6)

外に [19] Scarlote GG⁽²²⁾ (日光 6~7)

[20] Threne Red 5 GK⁽²³⁾ (日光 7)

外に [21] Red BK⁽²⁴⁾ (日光 6)

[22] Rubine GR⁽²⁴⁾

[23] $X = \text{O}$, Threne Red FBB⁽²⁵⁾ (日光 6~7)

[24] $X = \text{S}$, Rubine B⁽²⁶⁾ (日光 6~7)

[25] Threne Brilliant Scarlet RK⁽²⁷⁾ (日光 7)

[26] Threne Bordeaux B⁽²⁸⁾ (日光 6)

備考 (染料名に附記した日光堅牢度は Schultz, Farbstofftabellen, 7 Aufl., Erg. Bd. II に掲載

された中色の等級である。)

アンスラキノン・アクリドン系には、日光 7~8 級という堅牢な赤があるが、ベンズアクリドン系の Threne Brilliant Pink BBL [9] その他は、色が淡くて濃色が得がたく、ナフトアクリドンの Threne Red RK [8] は幾分濃いが、稍暗調で美しいとはいえず、また何れもソーダ煮沸に強くない。ピラゾールアンスロンを用いる Threne Rubine R [13] は、数年前我々の研究室で合成並に化学構造を研究し、[13] 式の正しいことを決定したものであるが、日光 6 級で相当強く、かつアンスラキノン系としては、めづらしい程濃色に染まるが、その色調が幾分青味の赤で、秋の鶏頭の花を思わせるルビン赤である。我々は Rubine R の臭素化でジプロム体を得て、その構造を 6.6'-体と推定した。このジプロム体は青味なく、濃色で鮮明な Pink であるが惜しいことに日光が 5 級で従来の Brilliant Pink R [1] と同等であつた⁽¹⁸⁾。

アセナフテンを利用する Threne Red GG [14] 及び Threne Scarlet R [15] も、先年我々の研究室で研究した品種であり、日光は 6 級以上で、濃く染まる。Scarlet R は色調仲々鮮明だが、名の如く緋赤であり、また Red GG は、多少赤煉瓦を思わせる特殊の赤である。アンスロン系の Threne Scarlet RM [16]、またアセナフテンからナフタリン・テトラカルボン酸を経て合成される Threne Scarlet GG [19] など、何れも日光には強いが緋色である、案外日光に強く 7 級に相当するのが、構造の簡単な 1,4-ジベンゾイルアミノ体の Threne Red 5 GK [20] である。その色調の黄味多いのは兎も角として、色が淡く、4% 用いても仲々濃く染まらないのが欠点である。

比較的新しいオキサゾール型の Threne Red FBB [23] は、割合に使われる染料で、最近には米国、スイス等でもドイツにならつて製造されているが、やはり淡色の桜桃色で、濃色が得難い。1,2-ジアミノ・アンスラキノンから出発し、新型のピラジン核を有する Threne Brilliant Scarlet RK [25] は、日光 7 級で鮮明であり、Scarlet としては最良の部に属するといわれるが、Brilliant pink ではない。Threne Bordeaux B [26] というのは、昔の Bordeaux B とは全くちがつた近代品種でアルデヒドとヒドラジンの縮合したアルダジン型であり、濃色に染まるが、紫調の多いボルドー色である。

このほか、ドイツの Indanthrene の中にはないが、スイスの Ciba は塩化シアヌルと 2~3 分子の 1-アミノ・アンスラキノン類を縮合させて、[27] 式の一般構造を有する一群の赤色系建染染料を合成し、その中あるも

のを工業化している。即ち Cibanone Red 4B は [27] 式の R が 3 個とも 4-ベンゾイルアミノ-1-アンスラキノニル基であり、

Cibanone Orange 6R は R が 3 個とも 4-メトキシ-1-アンスラキノニル基であり、Cibanone Red G は R の 2 個が 4-メトキシ-1-アンスラキノニル基、1 個が $-NH_2$ であるといわれている²⁹⁾。Schultz, Erg. Bd. II に記載された堅牢度は仲々よく、日光は Red 4B 6~7, Red G 5~6, Orange 6R 6 であり、塩素はすべて 5 級となつている。たゞ色が暗調であるとか、或は青味、黄味など、何か不十分の点があるのではないか。純赤が出来るという特許実施例もあるが、堅牢度と色調がうまく合致しないのではないか。この種トリアジンによつて、スレンの赤が解決されたという話を未だ聞かない。

堅牢にして濃色な Brilliant Pink の探求は、かくの如く容易ならざる仕事ではあるが、世界の著名な染料会社の研究室では、これに向つて努力をつづけていることが、最近の特許などにもうかがわれる。

第 3 表

さきにトリアジン型の Cibanone Red 類を考案した Ciba は、近年 Threne Red 5GK [20] 型の 1,4-ジベンゾイルアミノ体につき、置換基の種類及び位置を变ずることにより、よい赤色を得んとして努力をつづけ、多くの特許をとつている。第 3 表にその数例を示した。[28] 及び [29] の如きジメチルアミノ・スルホニル基、[30] の如き *m*-位のモーホル・スルホニル基、[32]、[33] に見る *m*-位のメチル・スルホニル基などが特徴であり、塩素も有効な役割をしているようである。[31] だけは I.C.I. の特許であるが、*m*-位のクロルメチル・スルホニル基がよいと主張されている。この系は前述の如く日光には強く、鮮明さもあるから、色調と濃色染色性の点が改善せられたら、よい赤が得られるであろう。

第 4 表

Oxadiazol 型赤色系新染料

[35]³⁷⁾ (Bayer)

Du Pont が最近、相次いで特許をとり、大いに関心を示しているのは、2-メチル・アンスラキノンを出発原料とするもので、1-ニトロ・アンスラキノン-2-カルボン酸とヒドラジンから、ヒドラジド $A \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ を作り、これの2分子と適当の（主として*p*-型の）ジカルボン酸クロリド ClOC-R-COCl とを、ニトロベンゾールと煮沸してカルボキシ・ヒドラジン型に連結し、塩化チオニルで脱水環化する。ニトロ基はニトロベンゾール中、180°C でアンモニアを吹き込んで $-\text{NH}_2$ になるし、またハイドロ建浴でアミノにしてもよい。第4表 [34] の対称的一般形を有する赤色の Vat dye である。この考案は、筆者の見解によると、前述 Threne Bordeaux B [26] の一つの新しい展開である。原料においても、形式においても同様であるが、ここに新しい発色環 1, 3, 4-Oxadiazol を形成させた点は興味深い。色素化学的見地からいえば、戦後の一つの注目すべき収獲かも知れぬ。殆ど時を同じうして、ドイツの Bayer が同様 Oxadiazol 環を有する Scarlet の Vat dye を考案している。[35] 式の対称型である。原料は同様だが、手順は多少ちがつている。また Oxadiazol 環化は、クロルスルホン酸により 50°C で行う点も異つている。これら Oxadiazol 化合物は、有力な欧米染料会社の興味を引いたらしい。I.C.I. もこの発色環を応用して、赤ではないが、塩素漂白に強く、95°C の高温染色が可能な Blue の Vat dye を合成している³⁸⁾。[36] 式はそれである。

[36]

Cibanone Red の中の数種が、塩化シアヌルを用いたトリアジン型であることは前に述べたが、極めて最近、American Cyanamide Co. は全く異なるルートで、稍新型のトリアジン系赤色 Vat dye を得ている³⁹⁾。即ち

第5表に示した如く、ジシアン・ジアミドに苛性カリの存在で *o*-メトキシ塩化ベンゾイルを作用させ、塩酸と加熱して *o*-メトキシ・ベンゾイル・ビューレットと

第5表

[39] "Bright red"

なし、苛性カリで環化して 2,6-ジオキシ-4-(*o*-メトキシ)フェニル・トリアジン [37] とする。五塩化磷及びオキシ塩化磷と加熱して $-\text{OH}$ を $-\text{Cl}$ に変じ、[38] のジクロル・トリアジン体を得る。これと2モル比の4-メトキシ-1-アミノアンスラキノンにニトロベンゾール中で 105~110°C に加熱して [39] 式の鮮明な赤色 Vat dye を得るというのである。一見甚だ迂遠なルートだが、Ciba の塩化シアヌル法には抵触しないし、またベンゾール核の1個が、トリアジン炭素に直結せる点に特徴がある。

以上いろいろ最近の考案があるが、これらが如何ほどの実用効果を持つかは、尙未知数であり、未だ工業製品の上に表れた様子もないようである。

III スレン染料における黄

スレン染料には、すでに黄色も相当あり、Algol 級も入れて、市販品に約 20 種を数えることが出来る。第6表にそれらが類別的に挙げてある。中には鮮麗な Greenish yellow も数種知られているが、何れも宿命的といつてよい程、日光に強くない。緑黄の吸収する 400 m μ 前後の、紫外から紫色に亘る波長の光線が空気及び水分の存在において、特に過酸化水素やオゾンなどを発生し易いという性質があつて、色素分子が手ひどく破壊作用

を受けるのかも知れぬ、などと想像してみたくなる程である。一口に黄といつても、Orange yellow となると、日光に極めて強いものがあるのである。

第 6 表

[40] Algol Yellow GC⁽⁴⁰⁾ (日光 4)

(Threne Yellow GCN)

外に [41] Algol Yellow 8 G⁽⁴¹⁾ (日光 4)

[42] Algol Yellow GGC⁽⁴²⁾

[43] Algol Yellow GR⁽⁴³⁾

[44] Threne Yellow GF⁽⁴³⁾ (日光 5)

[45] Threne Yellow 7GK⁽⁴⁴⁾ (日光 5~6)

外に [46] Yellow 4 GK⁽⁴⁵⁾ (日光 6~7)

[47] Threne Yellow 5GK⁽⁴⁶⁾ (日光 5~6)

[48] Threne Yellow GK⁽⁴⁷⁾ (日光 6)

外に [49] Yellow 3 GF⁽⁴⁸⁾ (日光 5)

[50] Threne Yellow G⁽⁴⁹⁾

(日光 5~6)

[51] Threne Yellow FFRK⁽⁵⁰⁾

(日光 6~7)

外に [52] Yellow 3 R⁽⁵¹⁾ (日光 7)

[53] Yellow 3 RT⁽⁵²⁾ (日光 7)

[54] Threne Golden Yellow GK⁽⁵³⁾ (日光 5~6)

(* Printing Yellow GOK)

外に [55] Golden Yellow RK⁽⁵⁴⁾ (日光 6~7)

[56] Printing Yellow GOW⁽⁵⁵⁾

[57] Threne Yellow 6 GD⁽⁵⁶⁾

(日光 4~5)

(捺染用)

現今鮮明な帯緑黄色として最も好まれているのは、[40] 式の Algol Yellow GC で、2,6-ジアミノ・アンスラキノンをを用いて合成するビス・チアゾールである。これは実に美しいが、遺憾ながら日光 4 級で、ドイツでは Indanthrene の中へ入れていない。日本では格上げて、Threne Yellow GCN という。日本人は欧米人に比べると、堅牢度に関心だから、この点至つて寛容である。しかもこの Vat Yellow GC は、光触媒的纖維脆化作用が頗る強く、カーテンなどには到底不可であるに拘らず、その他の目的に、外国でも、日本でも、最も多く使われる黄色のスレンであるということは、実にその鮮麗な色調の捨て難いのにによるものである。アンスラキノ・ピリミジン系の Threne Yellow 7 GK [45] も、戦後我々の所で研究を行つた種類だが、実に鮮明な Greenish yellow である。ドイツ製品は [45] 式の如くカクログ体ということになつてゐるが、極く純粋にすると、初期工業製品ほどの緑調が出ないので、近年はドイツでも僅少の Threne Brilliant Green B を配合して色合せをしているようである。I.G. 製品は成分的に不純であ

つた。我々の所で合成した *m*-クロル体は、色調、堅牢度など *o*-クロル体と全く同じで、たゞハイドロで Vat になり易く、従つて濃色の得やすいことは興味があつた。ドイツではこの Yellow 7 GK に日光 5~6 級を与えているが、実際日光試験をすると、この系のものは 2~3 級の低い所で、既に褐色調に変色してしまうのは惜しいことである。褪色はなくとも、変色してしまえば、も早 Greenish Yellow としての価値は失われたと認めざるを得ない。イソフタル酸系の Threne Yellow 5 GK [47] にも同様のことがある。その他のスレンの黄は、どれも大体、多少とも赤味ある、Orange Yellow の部に属する。Algol Yellow GC [40] や、Threne Yellow 7 GK [45] のような色調で、日光 7 級前後、かつ途中早期に全く変色しないものが工業化されたら、スレンの Brilliant greenish yellow も一応解決といえるであろう。繊維に対する光触媒的脆化作用は、特にひどくなければ、結構使用されることは、今までの実情を見ても推察できる。

ジベンゾイル・アミノ系の Threne Yellow GK [48]、フラバンスロンの Threne Yellow G [50]、カーバゾル系の Threne Yellow FFRK [51]、3 RT [53] など、日光は 7 級に達するものもあるが、Orange yellow であ

る。ジベンズピレンキノンの Golden Yellow GK [54] も、名の示す如く橙調がつよい。新型染料の Threne Yellow 6 GD [57] は、ペリ酸、*o*-フェニレンジアミン及び 2,3-ジクロル- α -ナフトキノンから合成する独創的製品で、Greenish yellow だが、Fox⁽⁵⁶⁾ の調べでは日光 4~5 で高くない。しかも溶解性の関係か、専ら捺染用である。

Greenish yellow ではないが、染着力のつよい、日光 6 級程度の、新型黄色スレンとして注目すべきは、Cassella の Indanthrene Yellow GGF [59] である。これは例えば第 7 表における筆者推定のルートで、ジフェニルからスタートしてニトロジフェニル・カルボン酸を造り、40°C においてグルコース及び苛性ソーダで還元してアゾジフェニル・ジカルボン酸とし、予め塩化チオニルと加熱してジクロリド型 [58] にしてから、1-アミノ-5-ベンゾイルアミノ・アンスラキノンとアシル結合する。Vat dye としてはめずらしく、アゾ色素である。米国の Du Pont は、これに多大の興味を感じたらしく、一方のアンスラキノン体にオキサゾール又はチアゾール環を入れて、[62]、[63] の如き "Bright yellow" の Vat dye を得る特許を近年連続して数多くとつている。

第 7 表

(備考 ジフェニルからニトロ・カルボン酸までは筆者の推定)

[59] Threne Yellow GGF⁽⁵⁷⁾ (日光16)

(Cassella)

第 8 表
Du Pont の Modification⁵⁸⁾

中央成分 [58]

右端成分 各種アミノアンスラキノン誘導体
Bright yellow vat dyes (例)

即ち第8表に示す如く、一方の成分に 2-アミノ-1-クロル・アンスラキノン [60]、或は 2-アミノ-1-メルカプト体 [61] を用い、他方の成分は従来の如く各種アミノ・アンスラキノン誘導体を使用し、[58] のジクロリドとアシル結合後、ニトロベンゾール中、210°C でソーダ灰、脱水醋酸カリ、塩化第一銅、醋酸銅等と熱して、オキサゾール化またはチアゾール化する。性能のよい、濃色の黄色系 Vat dye が、この方面にあることは推定されるが、堅牢な Greenish yellow がその中に見出されるかどうかは、未知である。

[64] (American Cyanamide Co.)

最近 American Cyanamide Co.⁵⁹⁾ は、前出赤色トリアジンの時の中間体、2,6-ジクロル-4-(*o*-メトキシ)フェニル・トリアジン [38] と 2 モル比の 1-アミノ・アンスラキノンを縮合し、後でニトロベンゾール中、135~200°C で、塩酸ガスにより脱メチルして [64] 式のトリアジン型 Greenish yellow vat dye を得たという。遊

離-OHがあつて堅牢度の点はどうか、またトリアジン型 Cibane Yellow は、ひどい光触媒的脆化作用があるそうだが、この場合はどうであろうか、その実用性は不明である。

IV スレン染料粒子の分散性

(筆者の研究室における実験)

スレン染料には、以上の如き合成化学的問題が尙多くあるほかに、近年圧倒的な重要性をもつて来たのは、その高度微粒子化の問題である。即ち染色方面において、Pigment padding が一般的となるにつれ、粉末ならば Powder Fine が標準の商品となりつゝあり、更に高度分散性の Colloisol 或は Super Fine のような製品が、旧式な Powder Fine を漸次駆逐せんとする傾向にあるし、また欧米では、捺染のために Paste Fine が好んで使われ、米国などは、スレンの大部分が、Paste Fine ではないかと思われる。スレン染料微粒子化の問題については、筆者が当協会誌本年2月号に、一応解説しておいたが⁶⁰⁾、分散性のよい基本的染料粒子(一次粒子)を作る微粒子化学と、適当な分散剤の選択と、分散性を阻害しない混合、乾燥、微粉砕、或は均一ペースト化の化学機械的設備、操作が、近代的染料会社には、必要と

なつて来たのである。

最近我々の研究室では、スレンの一次粒子を種々の方法で生成させ、一定の条件でそれらの分散性の大小、即ち比分散 (Specific dispersion) を比較し、また電子顕微鏡写真及びX線写真により、一次粒子の形状、大小、並に基本結晶系の異同を研究している。こゝには代表的スレンとして、インダンスロン (ブルー RS) 及びイソビオランスロンの精製試料を用いた実験結果の一部を紹介する。分散性測定法は、さきに筆者が提唱した円筒沈降法⁶⁰⁾ (前出綜説の 47頁) を簡易化したもの、試料は染料一次粒子を乾燥することなく調製した 10% ペーストで、特別の場合のほかは、グリセリン 40~50%, Nekal BX 0.2% とよくねつてある。これら試料の 0.1000 g を蒸留水 100 cc に平均に分散させ、直ちにその 10 cc をとり、蒸発乾涸する。残る 90 cc の分散液を 20°C で 3 時間静置し、上半 45 cc を吸い上げ、均一に攪拌振盪してのち、その 10 cc をとり、蒸発乾涸する。この前後二つの 10 cc の乾涸品を濃硫酸 50 g にとかし、その液の濃度を Dubosq 比色計で比色する。両者の濃度比が 100:100 ならば比分散は 100、100:50 ならば 50% ということになる。大体 1% 内外の誤差で再現できる。高度分散の試料ならば、直接分散色の濃度を光電管比色計により略々比色し得るが、分散性不良の試料においては、上記濃硫酸溶液比色の方が、はるかに正確である。

第 9 表

インダンスロン一次粒子の分散性

試料番号	粒子生成法	比分散 %	分散色
(1)	100°C, グルコース還元及び空気酸化	95.2	明 青
(2)	濃硫酸溶液を水中へ投入	66.9	青(赤味)
(3) A	試料(2)をメタノール・クロルベンゾールで常温攪拌	88.1	明 青
(3) B	(3) A ペーストに染料と同量の Tamol NNO 添加	91.3	明 青
(4)	リウコ体の 70°C 空気酸化	81.5	青
(5)	リウコ体の 15°C 空気酸化	57.5	青(赤味)
(6)	濃硫酸溶液へ水滴下	—	青(緑調)
(7)	試料(5)を 75% H ₂ SO ₄ と常温攪拌	74.6	明 青
(8)	試料(5)をエタノール・クロルベンゾールと 100°C で攪拌	77.5	明 青

備考 (A) 分散性のよいインダンスロンは、分散色が明青で、分散性の劣るものは赤味ある青色である。試料(6)は最も粗粒で緑調の青であり、かつ一部浮遊状態にあつて沈降法で正当な結果を示さない。

(B) 上記試料の電子顕微鏡写真の中、(1), (2), (3) A, (4), (5), (6) の 6 枚は前出綜説⁶⁰⁾

の 45 頁に出ている。(1), (3) の如き α -型の針状粒子は比分散が高い。しかし試料(5)の如き非常に分散の悪いリボン状でも、75% H₂SO₄ やクロルベンゾール処理で、比分散が 17~20% も上昇することは見逃せない (7~8)。

[65] Indanthrone

[66] Isoviolanthrone

次にイソビオランスロンの粒子については、従来全く文献がないが、今回我々の所で実施した。試料は硫化ジベンザンスロニル法で合成したものを、クロルベンゾールで精製、不溶部を 90% H₂SO₄ から析出、精製した。

第 10 表

イソビオランスロン一次粒子の分散性

試料番号	粒子生成法	比分散 %	分散色
(1) A	濃硫酸溶液を水中へ投入	57.7	紫(赤味ない)
(1) B	濃硫酸溶液を 0.5% Tamol NNO の水溶液中へ投入	71.4	鮮 赤 紫
(2)	試料(1) A をメタノール・クロルベンゾールで常温攪拌	81.3	灰 紫 赤
(3)	濃硫酸溶液へ水滴下	—	暗 青
(4)	リウコ体の 15°C 空気酸化	73.0	紫(赤味)
(5)	リウコ体の 65°C 空気酸化	72.0	紫(赤味)
(6)	試料(5)を 75% H ₂ SO ₄ と常温攪拌	68.5	紫(赤味少い)

註 (1) B のみはペースト成分が、染料 10%, Tamol NNO 6%, グリセリン 24%, 他は水である。

第 10 表の試料(1) A は、イソビオランスロン 2 g を濃硫酸 60 cc にとかし、常温で水 3 l 中に投入したもので、電子顕微鏡写真は対応するインダンスロンの細毛状とはちがひ、大きな板状になつている。(1) B だけは水中へはじめから、0.5% の Tamol NNO を入れておき、これに同様濃硫酸溶液を投入したもの、(1) A に比し分散性が 13.7% も上昇し、分散色が非常に鮮明な赤紫となつた。試料(2)は試料(1) A の板状を、メタノールとクロルベンゾールで常温で 5 時間攪拌、のち 15 時間放置し、結晶の変形を起させたもの。分散性は 23.6% も上昇して 81.3% を示している。電子写真は(1) A と全く異なる短針状になつた。試料(3)はイソビオランスロンを 30 倍 cc の濃硫酸にとかし、液温 40°C 以下で水

を滴下して、15% H_2SO_4 にまでうすめたもの。分散性最も不良で、一部浮遊状態にあり、沈降法で測定すると正当な値を示さないことは、インダンスロンの時と同様であるが、電子写真はよく発達した柱状結晶で、インダンスロンの大板状とは全く異なる。試料(4)は染料を65°Cで、アルコールを少量添加してハイドロ還元し、15°Cに冷却して空気酸化したもので、分散性は案外悪くなく、帯赤紫の分散色を示す。電子写真は大粒状で、これまたインダンスロンの長リボン状とは全然ちがっている。試料(5)はハイドロ還元リウコ体を、そのまま65°Cで空気酸化したもので、分散性は(4)と大差なく、電子写真も(4)とよく似た大粒状である。試料(6)は(5)の大粒状を75% H_2SO_4 で、常温5時間攪拌、15時間放置したもののだが、処理効果は少しも表れず、幾分悪くなった点、インダンスロンの時と大いに異なる。電子写真は一見(5)と同様であるが、所々針状結晶が芽を出している。分散性のよいイソピオランスロン粒子は赤味が強い。

これらイソピオランスロン試料の一部を乾燥粉末とし、東大工学部応用化学科、珪酸塩研究室の山口悟郎助教授を煩して、X線写真を撮影した。基本結晶系は大体同じだが、たゞ試料(4)のリウコ体15°C酸化のものにだけ、別の線が表れて居り、インダンスロンの3~4種に対し、イソピオランスロンには1~2種の Modification が推定される。

以上の如く、インダンスロンとイソピオランスロンの一次粒子を種々の方法で作つてみると、類似の点もあるが、また非常にちがった点が多い。即ち両者化学構造の差が大きく作用している。ことにインダンスロン [65] には $>\text{C}=\text{O}$ 4個のほかに、2個の $-\text{NH}-$ あるに対し、イソピオランスロン [66] には $>\text{C}=\text{O}$ が2個あるのみである点が、粒子生成の時、影響をもつものと思う。共通点としては

1. メタノール・クロロベンゾール処理は著しく分散性を向上する。
2. 分散性のよい一次粒子は、よく揃った短針状で、長さ $0.5\sim 0.1\mu$ 程度である。

Tamol NNO も用い方により、異つた効果を表すことがわかる。例えばイソピオランスロンの試料(1)Bの如く、予め Tamol を入れた水中へ、染料の濃硫酸溶液を注入すると、著しく分散の向上した、一次粒子が得られる。これに対しインダンスロンの試料(3)Bの如く、既にグリセリン・ペーストになつている粒子に、Tamol を添加してねり上げても、分散性向上は、あまり目ざましくはない。但しこれは、Powder Fine 製造の添加成分

として Tamol が有効なのは、一寸話が別である。上のような、分散剤の共存する液相から、一次粒子の析出という手法は、理論上からも合理的で、近時外国でも取り入れられているらしい。BASF の最近の特許に⁽⁶¹⁾ よれば、スレンのハイドロ Vat に Tamol のような分散剤を加えておき、酸で遊離リウコ体を沈澱させ、濾別後、これに凝集防止剤として亜硫酸パルプ廃液 (Dekol) を加えて十分粘稠にねり、これから Paste または Powder を作る。その粒子は光学顕微鏡の可視限外にあるという。何かの示唆になるであろう。スレン染料も、高度分散性というような、膠質学的要求が表れて来ると、研究もそれに応じて、多方面な新手段を採ることが必要である。

V 結 言

(日本の繊維、染色、染料業者に対する忠言)

一国におけるスレン染料の需要量は、その染色捺染業の水準を表示する一つのスケールともなる。毎年 16,000 ないし 20,000 t という、日本の全染料にも匹敵する大量のスレンを消費する富める国、アメリカは暫く別としても、海外におけるわが繊維製品の強力なる競争者英国は、今後必ずその高い“水準”を以て、われに立ち向つて来るに相違ない。本文の最初にも引用した英国の Michie 及び Thornton⁽⁶⁾ は、その論文の Introduction 中、次のようなことをいつている。——It can be said to-day that, “for those who will”, vat dyes, processes, and equipment exist whereby a printed fabric of outstanding beauty and durability may be made available at a reasonable cost. 今や日本の染料製造工業は、需要量さえまともなれば、如何なるスレンでも、概ね世界水準品を国産し得るまで向上して来たのにも拘らず、その現実の生産数量、品種が遅々として伸びない責任の少からざる部分は、実にわが繊維工業の側にあるといつても、敢て過言ではないかも知れぬ。世界繊維工業界の一等国を以て任ずるわが国としては、その製品が、質的に世界水準から、みじめにも脱落しないために、輸出においても、内需においても、堅牢度のバランスを改善し、いわゆる Fast color の普及拡大を、業、官、並に一般需要大衆の協力により、推進すべき時に立ち到つている。これに関し、わが繊維工業の経営者は、この一連の大工業の中に占める、染色及び捺染の比重というものに対する認識を近代的見地から改めて頂きたい。

また染色捺染業者も、10年1日の如く、たゞもうスレンは高いといつて、敬遠しつづけるのは、あまりにも近

代的センスがなさすぎる。もつとスレンを経済的に、能率よく使用する近代的染色撚染法の研究とか、適切な意匠デザインの取り入れなど、勉強する余地が沢山ある。そして品質を犠牲にして、何が何でも、安く作って安く売るという理念は、も早時代おくれである。スレンを使用した優秀製品は、普通製品よりも、当然堂々と、高価で売り広めるだけの自信と、熱意と、プライドをもつて頂きたい。かくしてスレンの需要量が或る程度ふえれば、それに応じて染料の値段も漸次低下する。英国に負けない“Reasonable cost”には十分なる。

日本の染料メーカーにも、また多くのなすべき問題が残されている。常に製品の品質向上と、コストの引き下げを怠らず、同等性能の外国品に比べて、できれば安く、少なくとも高くない最後の一线を堅持することは、何もスレンに限ったわけではなく、事業経営の根本原則である。比較的高価な中間体を使用するスレン工業においては、原料ルートを一定不変のものと考えず、時代に応じて改変するだけの英断を持たねばならぬ。どこまでをタール・アンスラセンによるべきか、何々を無水フタル酸・塩化アルミ合成で作るべきかなど、大きな問題である。各階梯における避けがたい副生物、例えば 1,5- 体における 1,8- 体、2,6- 体の場合の 2,7- 体など、それらの利用或は適切な処分は、収率増進と同様に大切である。そして屢々遭遇する装置、材質上の難問は、広く解決を全日本的に、時に海外に向つて求める必要があろう。既成製品の品質向上、コスト引き下げに対する研究は、一見地味であるが、実は新しい製品の試作合成研究と、負けず劣らず重要であり、国家的にも、国民相互の福祉のためにも、大きな意義のあることを、技術者、ことに年若い大学卒業生が自覚しなければ、日本の工業は真に発達しないと思う。ドイツは常にこの双方に努力して、その世界的不動の地位を築いて来たことは、かの PB リポートを見ても明かではないか。

同時に染料メーカーの大方針として留意すべきことは、利害得失を大極の見地から打算して、高級染料においても、一応十分な品種を、各色調に亘つて製造販売し、使用者にサービスすることが、自己繁栄のためにも必要であろう。個々の染料各々について、稍数量がまとまるものだけ市販して、色調の上で歯ぬけの状態にしておくことは、Consumer にとつてはこの上もなく不便であり、中小メーカーの特殊技術製品ならば兎も角、一流大メーカーとしては、染色業者の信用を博するゆえんではない。こゝにもわが染料工業が更に伸びるがためには、スレンに限らず、高級染料の諸分野において、今後の大

きな、そして困難な問題があると思うのである。

(昭和 29 年 8 月 2 日受理)

文 献

- 1) 近畿化学工業会合成部会及び有機合成化学協会共催の“合成化学講演会”における講演 (June 18, 1954)
- 2) 1951 年度米国大量スレン染料の品種並に数量は、牧、有機合成, 12, 1 (Jan. 1954) 参照
- 3) U.S. Tariff Commission; Abstracted in J.S.D.C. 69, 298 (1953)
- 4) J.S.D.C. 69, 629 (1953)
- 5) 化成品工業協会調査月報より筆者の集計整理
- 6) 牧, 有機合成, 10, 226~7 (July, 1952); FIAT 1313, II-65.
- 7) 牧・橋本, 学振 116 委業績, [2] 5, 167 (1952); 6, 91 (1953); 日化第 7 年会講演 No. 11065 (1954)
- 8) PB 84316-3763, 3770, 3779, 3784; BIOS 983-16.
- 9) 6)-230; PB 25627-2434.
- 10) 6)-230; PB 25627-2505, 2511.
- 11) 6)-230; BIOS 983-6.
- 12) BIOS 983-34; PB 25627-2549.
- 13) 6)-229, 230; BIOS 983-36.
- 14) PB 13726-102; BIOS 1493-41; PB 25627-2486.
- 15) 6)-225; 226.
- 16) 牧・江口, 工化 44, 788 (1941); PB 73726-114; PB 25627-2555.
- 17) 牧・赤松, 工化 54, 282, 326 (1951); Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 327 (1953); PB 84316-3350; BIOS 987-128; FIAT 1313, II-159; PB 25627-2496.
- 18) 牧・赤松, 学振 116 委業績, [2] 4, 95 (1951).
- 19) 牧・橋本, 工化, 54, 479 (1951); PB 73726-99.
- 20) 牧・橋本, 工化, 54, 544 (1951); BIOS 1493-50.
- 21) 6)-228; FIAT 1313, II-95, 96.
- 22) 6)-228; FIAT 1313, II-163, 168; PB 25627-2513.
- 23) 牧・長野, 工化, 44, 1014 (1941); BIOS 1493-40.
- 24) 6)-223, 224.
- 25) 6)-226; FIAT 1313, II-152; PB 25627-2453.
- 26) 6)-226.
- 27) 6)-227; FIAT 1313, II-97.
- 28) 6)-227.
- 29) Venkataraman, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, 891~3; Thomson, J.S.D.C. 52, 241 (1936); DRP 390201, 399485, *Frdl.* 14, 878, 880.
- 30) BP 636,691; J.S.D.C. 66, 560 (1950).
- 31) BP 635,924; J.S.D.C. 66, 492 (1950).
- 32) BP 656,870; J.S.D.C. 68, 100 (1952).
- 33) BP 678,087; J.S.D.C. 68, 527 (1952).

- 34) BP 680,378; *J.S.D.C.* **68**, 527 (1952).
- 35) BP 689,279; *J.S.D.C.* **69**, 216 (1953).
- 36) USP 2,511,018; *J.S.D.C.* **67**, 160(1951); USP 2,567,132; *J.S.D.C.* **68**, 527 (1952); USP 2,601,179; *J.S.D.C.* **69**, 306(1953); USP 2,628,230~1; *J.S.D.C.* **70**, 203 (1954).
- 37) BP 680,364; *J.S.D.C.* **68**, 527 (1952).
- 38) BP 676,699; *J.S.D.C.* **68**, 407 (1952).
- 39) BP 691,507; *J.S.D.C.* **69**, 350 (1953).
- 40) PB **73726**-258; BIOS **987**-59; FIAT **1313**, II-61.
- 41) 6)-227; FIAT **1313**, II-63.
- 42) 6)-227.
- 43) BIOS **987**-125; BIOS **1493**-55; PB **84316**-3071.
- 44) 牧・前沢, 学振 116 委業績, [2], **3**, 5 (1950).
- 45) 6)-223.
- 46) PB **102210**-122; PB **25627**-2222.
- 47) 牧・武川, 日化第7年会講演 No.11035 (1954).
- 48) BIOS **1493**-56; PB **25627**-2218, 2226.
- 49) BIOS **987**-20,27,34,46; FIAT **1313**, II-174; PB **74223**-4, 10, 16, 27; PB **73726**-66; 牧・横手, 工化, **39**, 893,896 (1936).
- 50) BIOS **1493**-53; 牧・有機合成, **10**, 381~2(1952)
- 51) 6)-225; FIAT **1313**, II-181.
- 52) BIOS **987**-120; PB **74223**-77; FIAT **1313**, II-182.
- 53) 6)-227; FIAT **1313**, II-121; PB **25627**-2231.
- 54) BIOS **987**-117; PB **74223**-75,76; FIAT **1313**, II-128.
- 55) 6)-228.
- 56) 6)-228; Fox, *J.S.D.C.* **65**, 530 (1949).
- 57) 6)-223,224; FIAT **1313**, II-178.
- 58) USP 2,559,667~2,559,675 (9 件); *J.S.D.C.* **68**, 273 (1952); USP 2,587,908; 2,601,100; *J.S.D.C.* **69**, 35,169 (1953)
- 59) BP 691,506; *J.S.D.C.* **69**, 350 (1953).
- 60) 牧, 有機合成, **12**, 39 (Febr. 1954)
- 61) BP 694,473; *J.S.D.C.* **69**, 387 (1953).

(14 頁より続く)

「よく知るとも、僕のところの大先生だもの。」

「そうですか。牧先生は、私がここへ店を開いて以来の第一のお得意ですよ。5~6 足の古い靴を大事にして、御自分でよく持つてきます。そこの腰掛に腰をおろして、大てい 20 分から 30 分も問話をされていきますよ。牧先生もずいぶん話好きですね。」

「君、そりや大変な人違いだよ。およそ牧先生と世間話のできるんなって、学校の中にはいやしないよ。」

「そうですかね。確に応用化学の牧先生といいましたがね。」

そこで、私はいろいろ問いただしてゆくと、確に牧先生に違いなく、先生の生い立ちから学生時代、特に銀時計の話から外遊中の思い出、家族のことから空襲後の引越のことまで、私以上によく知っているには驚いてしまった。この小さな箱にしやがみこんで、知らない靴屋の

おじさんと差し向いで話しこんでいる先生の姿を想像すると、思わず吹きだしてしまつたことである。

昨日、思い出して、その靴屋のおじさんに牧先生の急逝を知らせてやつたら、もう知つてはいたが、葬式には間に合わなくて残念だつたという。

「牧先生はいつも昼頃ここへ来られましてね。必ず電車の中で報知新聞のスポーツ欄をたねんに見てきました。私もスポーツ記事が好きなので、毎日のように日刊スポーツを買ってくるんだが、先生はきつと、この台の上の日刊スポーツを取り上げて、何より先にスポーツの話から始めました。先生もスポーツの話が好きでしたね。」と言いながら、靴屋のおじさんは、そばに置いてあつた日刊スポーツを取り上げて、しばし在りし日の先生の面影をしのんでいる様子だつた。

(東京大学助教授)