6. 染料化学の問題点

A. 日光に堅牢なる直接染料

The chemical Constitution of direct Dyes fast to Light

関 戸 実*
Minoru Sekido

直接染料は木綿・レーヨン等の繊維素繊維に中性塩浴から容易に染着するので、最も広く用いられる染料である。直接染料染色物の最も欠点とするところは水洗、洗濯に対する堅牢度が低いことで、これは水溶性である直接染料の宿命であつて、後処理による外は堅牢度を高める道はないのである。

日光に対する堅牢度は、普通の直接染料については極く低いものであるが、特に日光に堅牢な直接染料が各社から特別の冠称を与えて売り出されている。

旧 I.G. 社では 1927 年頃から従来の直接染料及びその後新しく製造された直接染料の中で日光堅牢度の優秀なものを選んでこれをシリウス(Sirius)染料と称し、シリウスなる冠称を用いることとした。染料の日光堅牢度(欧州法)は 1 級(最低)から幾何級数的に 8 級(最高)まであつて、シリウス染料は 4~5 級(4 級と 5 級の中間)以上の日光堅牢度を有するもので、特に 6 級以上のもののすべて及び 5~6 級中の或るものには、シリウス・スプラ(Siriuslicht, 英語を用いる国では Sirius Supra と云う)なる冠称を用いている。戦後に於てはこの冠称は Farbenfabriken Bayer 社(F.By)が引継いでいる。

他の外国染料会社でも略々同様に日光堅牢度の高い直接染料には普通の直接染料と区別するために別個の冠称を使用している。例えば次のようである。

Sirius, Sirius Supra (F. By)
Chlorantine Fast (Ciba)
Durazol (ICI)
Solar (S)
Diphenyl Fast (4~5 級) }
Solophenyl (6~7 級) } (Gy)

我国でも近年日光堅牢度の高い直接染料が次第に製造

されるようになり、次のような冠称が用いられている。

Suprazo (三井化学)
Dialuminous (三菱化成)
Kayarus (日本化薬)
Aizen Primula (保土谷化学)

本文に於ては市販直接染料の化学構造と日光に対する堅牢度の関係について系統的に考察して見ることにする。

I. 直接染料の化学構造上の分類

FIAT Final Report No. 760 (Vol. III, IV; Systematic Register: Section IX Substantive Dyestuffs)によると、直接染料として 536 種が挙げられており、その中 Sirius 或は Siriuslicht の冠称を持つ染料が 83 種ある。これらの直接染料は主として PB 82232, PB 25625, PB 25626, PB 25627, PB 25628, PB 70135, PB 70276, PB 73561, PB 74026 及び PB 74027 にその製造法が示されている。

直接染料を、製造方法の立場から離れて、単に出来上った染料の母体構造に主眼をおき、染料を構成する核の種類及び核と核との結合方式によつて、出来るだけ詳細に分類すると第 1 表のようになる。

染料の性質、即ち色相、各種堅牢度並に染色性は勿論染料全体の形に支配されるわけであるが、染料分子中に含まれている各種置換基は特に染料の性質に重要な関係を持つものと考えられる。各種置換基の影響を調べるには母体構造の同じ染料同志について比較検討するのが都合がよいわけで、かかる意味に於て第 1 表の分類を試みたのである。

なお、第 1 表中の I.G. 社市販染料の欄の数字は、上記 PB リポートに記載の染料で、各構造分類に属するものの数を示したのであるが、後処理を行う染料、すなわち

* 東京工業大学(目黒区大岡山)

第1表 直接染料の化学構造上の分類

構 造 分 類	I.G. 社 市販染料	F.By 社		
		シリウス スブラ 染料	シリウス 染料	ベンゾ 染料
I アゾ染料	337	35	18	122
A. ベンジジン系アゾ染料	123	1	0	66
(1) ジスアゾ染料	69	0	0	44
a)	10	0	0	2
b)	2	0	0	1
c)	7	0	0	4
d)	9	0	0	4
e)	3	0	0	4
f)	11	0	0	5
g)	37	0	0	24
(2) トリスアゾ染料	54	1	0	22
a)	14	0	0	7
b)	17	0	0	5
c)	13	1	0	7
d)	7	0	0	1
e)	3	0	0	2
B. 単なるアゾ染料	100	7	10	21
(1) モノアゾ染料	3	0	0	1
(2) ジスアゾ染料	44	0	6	16
a) A→M→E (シリウス・レッド 4B型)	36	0	6	14
b) X←Y→Z	4	0	0	1
c) X→Y←Z	4	0	0	1
(3) トリスアゾ染料	36	5	4	4
a) A→M→M'→E (シリウス・スブラ・ブルー G 型)	18	5	4	1
b) X←Y→M→E	17	0	0	3
c) X→Y←Z→E	1	0	0	0
(4) テトラキスアゾ染料	17	2	0	0
a) A→M→M'→M''→E (シリウス・スブラ・グレー GG 型)	4	2	0	0
b) X←Y→M→M'→E	2	0	0	0
c) X→Y←Z→Y←X	4	0	0	0
d) X←Y→Z←Y→X	7	0	0	0
C. ジアリル尿素誘導体のアゾ染料	32	7	7	13
(1) ジフェニル尿素誘導体	17	7	6	2

ダイアゾ染料, パラ染料,

ベンゾ・ファスト・コッパ
ー染料, ベンゾフォーム染
料等はすべて省いた。又, 同表中の F.By 社シ
リウス・スブラ染料及びシ
リウス染料の欄の数字は,
戦後同社から発行されたシ
リウス染料染色標本帳 (SI
RIUS SUPRA and SIRIUS
DYESTUFFS, ^{Le 77 e.}
Fa.)に掲載されているシリウス
・スブラ染料及びシリウス
染料で, 各構造分類に属す
るものの数を夫々示した。
同じくベンゾ染料の欄の数字
は, 同じく同社発行のベ
ンゾ染料染色標本帖(DIRECT DYESTUFFS 1,
^{Le 119 e.}
Fa.)に掲載されてい
るベンゾ染料で, 各構造分
類に属するものの数を示し
た。何れの場合も, 配合染
料及び構造不明の染料はこ
の数の中に入っていない。II. 構造分類と
日光堅牢度第1表によると, 直接染
料の構造と日光堅牢度の間
には明かに関係がある。I-A のベンジジン系アゾ
染料にはシリウス染料とし
ては (2)-c) の Sirius
Supra Brown RT ただ一つ
である。I-B の単なるアゾ染料に
は相当数のシリウス染料が
あるが, それらは何れもア
ゾ基の結合方式に一定の規
則性がある。即ち A→M→
E, A→M→M'→E, A→M
→M'→M''→E のようにカ
ップリング反応が一定方向

a) ジスアゾ染料	15	5	6	2
b) その他のポリアゾ染料	2	2	0	0
(2) ジナフチル尿素誘導体 (カルボニル-J-酸)	15	0	1	11
a) ジスアゾ染料	12	0	0	11
b) その他のポリアゾ染料	3	0	1	0
D. ジアリアルアミン誘導体のアゾ染料	12	0	0	4
(1) ジフェニルアミン誘導体	9	0	0	2
a) ジスアゾ染料	1	0	0	0
b) その他のポリアゾ染料	8	0	0	2
(2) ジナフチルアミン誘導体 (ジ-J-酸)	3	0	0	2
a) ジスアゾ染料	2	0	0	2
b) その他のポリアゾ染料	1	0	0	0
E. スチルベンアゾ染料	24	6	0	6
(1) クリソフェニン G 型染料	3	1	0	1
(2) クルクミン S 型染料	7	0	0	3
(3) 縮合生成物型染料	14	5	0	2
F. チアゾールアゾ染料	29	4	0	12
(1) 酸化生成物型染料	3	2	0	0
(2) カップリング生成物型染料	26	2	0	12
a) モノアゾ染料	18	2	0	9
b) ジスアゾ染料	7	0	0	3
G. シアヌル環を有するアゾ染料	1	[4]*	—	—
H. 金属含有アゾ染料	16	10	1	0
II チアゾール染料	2	0	0	0
III 有機顔料のスルホン化物	5			
(1) フタロシアニン染料	1	[1]**	—	—
(2) ジオキサジン染料	8	[4]***	—	—

上表中 []* は Chlorantine Fast 染料 (Ciba), []** は Lunantine Supra 染料 (BASF), []*** は Remastral 染料 (Hoechst) の数で示す。

に行われるものがよく、その他の結合方式のものは何れも日光堅牢度が低い。

I-A 及び I-B の染料の構造と日光堅牢度の関係から、遊離の水酸基又はアミノ基の数の多い染料は日光堅牢度が低いと云うことが云える。

かかる考えの下に、以下の分類の染料について検討して見ることにする。

I-C のジアリル尿素誘導体のアゾ染料は特に (1) ジフェニル尿素誘導体の染料が日光堅牢度がよい。これは (1) の染料の多くはアミノアゾ染料をホスゲンで結合せしめて作るから遊離のアミノ基がないためである。例 Sirius Supra Yellow R; Sirius Yellow G, Orange G. (2) ジナフチル尿素誘導体の染料はカルボニル-J-酸をカップリング成分とするから堅牢度の高いものがない。

I-D のジアリアルアミン誘導体のアゾ染料は何れもアミ

ノ基或は水酸基の数が多いため堅牢度が低い。

I-E のスチルベンアゾ染料に於ては (1) クリソフェニン G 型のように遊離の水酸基をアルキル化したもの及び (3) 縮合生成物型、即ちジニトロ・スチルベン・ジスルホン酸とアミノアゾ化合物を縮合、続いて還元してアゾ基を生ぜしめて遊離のアミノ基を残さないものは、何れも日光堅牢度が高いが、(2) クルクミン S 型 (A.H. Knight, J.S.D. C. 66, 417 (1950)) のようにニトロベンゼンスルホン酸を重合せしめたものは、アゾオキシ基及びニトロ基、或はアミノ基を残すので堅牢度が低いのである。遊離のアミノ基をアセチル化すると堅牢になる。例 Benzo Orange LGR (4~5 級)。

I-F のチアゾールアゾ染料に於ても同様で、(1) 酸化生成物型のように、デヒドロチオ-4-トルイジン-スルホン酸或はプリムリン-

スルホン酸のアミノ基を酸化してアゾ結合を生ぜしめたもの、Sirius Supra Yellow RR, RT は堅牢度が高いが、(2) カップリング型のものは遊離の水酸基を含むから堅牢度が低い。

I-G のシアヌル環を有する染料で PB リポートに出ているのは Sirius Supra Green BS (Sirius Green BL) ただ 1 つであるが、戦後は市販されていないようである。Ciba 社でこの系統の染料を最も多く出している。Chlorantine Fast Green BLL, 5 GLL, 3 GLL 等は何れも堅牢度の高い染料である。シアヌル環そのものがよいのではなく、成分染料の堅牢度に原因すると思うべきであろう。

I-H の金属含有アゾ染料は何れも銅置換によつて遊離の水酸基が封鎖されているので堅牢度が高いと見られる。

II のチアゾール染料は Primuline と Thioflavine S の 2 種だけで、何れも日光堅牢度が極く低い。しかし、Primuline で染めた木綿を漂白粉の薄い液で処理すると日光堅牢度が著しく高くなる。このことは Sirius Supra Yellow RT の構造と関係がある。

III の有機顔料をスルホン化して水溶性とした染料は何れも水洗、洗濯には弱い、日光堅牢度は著しく高いのである。勿論遊離の水酸基やアミノ基を全然含まない染料であつて、顔料そのものとしても日光に著しく堅牢なものである。

III. 日光堅牢度の高い直接染料の化学構造上の特長

前記構造分類と堅牢度の関係から、日光堅牢度の高い直接染料の化学構造上の特長は次のように纏めることが出来る。

(1) アゾ染料に於ては、遊離の水酸基又はアミノ基を含まないこと。

(2) 例え、遊離の水酸基或はアミノ基を含む染料でもその数が少く、且つ染料の分子量が或る程度大きいこと。

(3) 遊離の水酸基はアルキル化又は金属置換によつてその活性を封鎖すると堅牢度がよくなる。

(4) 遊離のアミノ基はアシル化によつて、或は尿素誘導体に導くことによつてその活性を抑制すると堅牢度がよくなる。

(5) 遊離の水酸基を含む染料でも、その位置によつて堅牢度に影響しないものもある。例えば、H-酸を第 1 成分とする染料、Sirius Supra Blue F3R; BL, Red 4 BL は寧ろ堅牢度をよくする傾向があるように見受けられる。又、最終成分としてのサルチル酸、1-ナフチル-5-ピラゾロン及び α -酸(酸性カップリング)は必らずしも堅牢度を低下せしめない場合もある。例: Sirius Yellow GG, Sirius Supra Brown RT; Benzo Orange LG, Sirius Pink BB (Sirius Supra Rubine B)

(6) 核と核を継ぐ結合手の絶縁性(W.B. Reynold: Am. Dye. Repr. 32, 455; 465 (1943))もまた染料の堅牢度に影響し、例えば、 $-\text{NHCONH}$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、シアスル環等は成分アゾ染料の堅牢度の低下を防ぐ働きがあるように見受けられる。例: Benzo Violet N (3 級) と Sirius Pink BB (5 級); Benzo Yellow LTRL (4~5 級); I-G 群染料が一般に堅牢度が高いこと。

(7) Benzo Cuprol 染料 (F. By), Coprantine 染料 (Ciba), Cuprophenyl 染料 (Gy) 等が銅処理によつて日光堅牢度を著しく増進するのは、(3) に記したように遊離の水酸基の活性が封鎖されるためである。

B. 堅 牢 酸 性 染 料

Fast acidic Colours

岩 本 健 二*

Kenji Iwamoto

ドイツ染料の大勢を概観するためバイヤー社の製品をとつてみる。戦後同社は染料名の大巾の変更と染料種属名の再編成を行い、酸性染料については次の 5 種とした。

1. Acilan, 2. Supramine, 3. Supranol, 4. Supracene, 5. Alizarine.

Acilan は普通品を主とするので強酸又は弱酸浴から染め、堅牢度は劣る。

* 群馬大学工学部 (桐生市天神町)

Supramine 及び Supranol は 1920 年代から市販された改良型のもの、前者は強酸又は弱酸浴で、後者は弱酸又は中性浴を用いる。Supracene は元 Anthralan と称したものが多く均染性と対光堅牢度の高いもの、Alizarine は Supranol に準ずると称しているが名の如くアンスラキノン系のものである。会社の見本帖により諸性質中特に重要と思われる均染性、洗濯堅牢度及び対光堅牢度を次に表示する。之にガイギー社のクロム染料及び含クロム錯