C. ス レ ン 染 料

The Threne Vat Dyes.

細 田 豊*
Yutaka Hosoda

スレン染料の問題点については、故牧教授¹⁾が本誌に戦後も数回にわたって詳述されているので、私は工場における 30 年の実践の見地から、なるべく重複を避けながら与えられた誌面を満たそうと思う。

I. 日本におけるスレン染料の発達と現状

三井化学においてはその前身三井鉱山・焦煤工場時代（大正 3 年、日本染料工業の起点）からアリザリン染料の製造に着手した関係で、系統を同じくするインダンスレンの研究に着手したのは大正の中頃からであつた。しかし、いよいよメクスレン染料として本格的に製造し始めたのは昭和 9 年からで、戦前まで約 25 種が工業化されたが、戦時中は専ら軍用スレンカーキに転向させられたので、戦後また復興し急速な発展を遂げつつある状況をアリザリン染料と共にグラフで示せば第 1 図のようになる。近年住友化学もスレン染料の製造に力を注ぎめざましい進出ぶりを見せている。

第 1 図 ミクスレン染料の生産状況

最近 3 年間、日本におけるスレン染料の生産および輸出入量と全染料に対する比率を示せば第 1 表の如くなる。すなわち、染料全体の生産は概ね 1.7 万 t 台で落付いているのに対し、スレン染料は 31 t, 60 t, 97 t と逐年倍増しており、30 年度は三井化学のみでも 140 t の生産が見込まれている。一方スレン染料の輸出が逐年伸長して生産の約半量が輸出に向けられていること、輸入も増加して数量において生産を上廻っていることは注目

* 三井化学工業株式会社三池染料工業所(大牟田市)

第 1 表 スレン染料の生産、輸出入実績

単位：数量=t 金額=百万円

年次	生 産			輸 出			輸 入		
	全染料	スレン	比率	全染料	スレン	比率	全染料	スレン	比率
昭和 27	数量 17,521 金額 11,536	31 216	0.2% 1.8	1,627 595	3 16	0.2% 2.7	820 1,711	44 183	5.3% 10.7
28	数量 20,916 金額 14,367	60 375	0.3 2.6	2,048 808	25 106	1.2 13.1	1,424 2,730	80 362	5.6 13.3
29	数量 16,991 金額 11,855	97 587	0.6 5.0	1,790 1,216	49 227	2.9 18.7	915 1,939	116 458	12.7 23.7

すべきである。

しかるに眼を先進国の事情に転ずれば、アメリカの如きは 1953 年約 19,400 t すなわち日本の全染料に相当するスレンを生産し、全染料に対する比率も数量で 26 %、金額で 30 % に達し、日本の比率が数量で 0.6 %、金額で 5 % なるに比し大差あるに驚かされる。もつとも濃度において米国のスレンは 12 % 内外のペーストが大部分と推定されるので、日本のスレンが現在平均純分 65 ~ 70 % なるに比し実質的には約 1/5 位に割引して比較すべきだと思われる。

II. スレン染料製造の技術と経営の問題

スレン染料の製造は他の一般的染料に比較し、たしかに困難なものであるけれども、PB レポートが入ってからほとんどすべての製法は公開されたので、ある程度までの製造は誰でも出来るようになった。以前私共が始めた頃は構造や製法不明のものが多数を占め、これを解明するだけでも一仕事であつた。大略の製法がわかつている染料でも、例えばブルー RS の如く構造簡単なものだが I.G. 品と対抗して競争力の出るまでには多年の努力を要した。当初 RS の 2-アミノアントラキノンに対する収率の目標は 40 % 余であつたが、PB レポートにより一躍 60 % に上つた。牧教授がかつて収率 51.5 % という報告²⁾を出されたら、ヒヤーツ教授がその名著³⁾で「その収率は高過ぎる、恐らく不純だからで実際は 43 % 位しかないだらう」と、はからずも東西の両権威の論争となつた位で、私もどちらに判定勝を与えてよいかわから

ない。

しかし PB が出たからといって経営的に見て技術の困難性が解消したわけではなく、却つて競争者を増し微粒化仕上とか一層微細な点に争点に移つたに過ぎない。元来染料製造のむずかしいのはごく微妙な点にあつて、日本の染料工業の初期から数十年も造られている直接ブラックや硫化ブラックにしても今なお問題は絶えないのである。またいつまでも PB を金科玉条と仰いでいるようではまた世界の進歩に遅れることとなる。

日本のスレン染料の生産量が前述の如く先進国に比して低いのは、遅ればせにも発展の途中で戦争に没入したことと、いまだスレンの国内需要が少く製造の経済単位に達しないことも有力な原因としてあげられる。最近 1ヶ年 (29 年 10 月～30 年 9 月) の生産 138 t を検討してみると 22 品種を数え、しかもその中輸出を主とするブルー RSN とブリリアントバイオレット RR の 2 品種で全生産の半分を占めているので、他の月産約 1 t に達するものはカーキ BG, エロー GCN, ブラウン GS など数種に過ぎない、すなわち、日本のスレンは大半を輸出によつてその経済単位を保ちながら国内の需要に応じている現状である。しかしながらこの事実は日本の染料工業の前途に輝かしき一の光明を見出すものである。何となればブルー RSN やバイオレット 2R の如き国際競争の烈しいものが先進国と角逐して好評を博しているということは、わが国の技術が国際的水準に進み得る可能性を示すものであり、これから必然的に進まなければならない高級染料への将来に対して自信と勇気を与えるものだからである。

一方、スレンの輸入が生産と同量あり、まだまだ品種が不足なことは確かである。もと I.G. のパターンカードに載つていたスレンの品種は 111 位であつたが、戦後 BASF, Bayer, Höchst の 3 社に分れて総品種において戦前と大差なく、新しいものも数種を数えるに過ぎないようである。その中、私が見る所では、混合染料が 10、構造的に同一染料 9 を数え、中にはほとんど実用されていないものや一寸した加工で容易に製造できるものも含んでいるから、基本染料として 40 種位の製造を確立すれば世界的にみてまず満足の域に達するといえるであろう。米国の DuPont, 英国の I.C.I. スイスの Sandoz の票本を見ても 80～90 種位にて内容ももとの I.G. の製品の範囲を出ていない。この際製造側として染色側をお願いしたいのは、同じ位なら外国有名品を使えという考え方を捨て、なるべく国産品をというドイツの考え方になつて、いまだ発育期にある国産品を育成して頂きたいことである。染色の側からいえば、万一失敗した時の損害が

大きいから、染料の少々高い位は問題でないという考え方も理解できるのであるが、国産品がやがて一人前になれば結局はお互のため国のためになるのであるから、それまでの困難を克服することに一層の援助を望む次第である。

III. スレン染料の微粒化仕上

スレン染料による染色の難点は主として浸透および均染の困難な点にあるが、これを克服するために I.G. は 1928 年末還元染料粒子を布にパッキングした後還元染色させる Pigment padding 法を提案し、これに適する微粒粒子仕上品として最初 Powder fine for dyeing から 8059 Type に改良し、1952 年 BASF は一層改良した Colloisol 型の製品を発売している。他方捺染に対しては却つて過度の浸透をきらい、還元染色が速くといわゆる color yield が最良なように調製するを要し、これに対し I.G. は Powder fine for printing または Suprafix paste を出した。PB に出ているこれら仕上法については牧教授¹⁾が詳細に紹介されているので省略する。要するに powder fine は染料に適宜の分散剤と共になるべく 1 μ 以下に粉砕し、これを充分な分散剤と共に粒子が凝集しないような条件で乾燥したものである。

三井化学ではピグメントパッキングに適する微粒化製品として Mikethren “Super Fine” を出しているが、これをドイツの Indanthrene “Colloisol”, アメリカの Fenanthren “Dispersed Powder” など世界一流品に比較して劣らないことは第 2 表および第 2 図の試験成績からみて明かである。

ピグメントパッキング用の適性条件としては、分散し易さ、分散度、熱や助剤に対する安定性、布に対する浸透性、還元の容易さ等多くを数え得るが、中でも粒子が細くして分散性の良好なものと還元の容易なこととが最も重要な因子である。粒子の大き並びに分散性の測定については種々の方法が提案されているが、三井化学²⁾においてはシリンダー式改良分散試験装置による一種の沈降法を用いて最も信頼すべき結果が出ている。それは約 250 c.c. のシリンダー (径約 25 mm) を上部から 5 等分し各層毎に取出口 (径 1 mm) をつけたものである。試料約 5 g/l 液約 300 c.c. を常温で 1 hr かきまぜ、この原液から 20 c.c. をとり残りを分散試験器に移し 20 hr 静置後各層のコックを順次開いてビーカーに受け、その 20 c.c. づつと原液とをそれぞれ 250 c.c. にうすめ、中 20 c.c. を還元し 1% レベノール液中で再酸化してから、光電管比色計により各層の原液に対する濃度比を測定する。最大濃度を示す分散層 (第 5 層) の

第2表 ミケスレンスーパーファインの適性試験

品名	分散液安定性		濃過試験 濃液/原液 濃度比 %	半還元 時間 秒
	5層/原液 濃度比 %	等級		
Mik. Blue RSN S/F	103	5	99	20
I. Blue RSN Col.	109	4	85	13
I. Blue RSN 8059 T.	120	2	88	15
Mik. Blue GCD S/F	105	5	98	10
I. Blue GCD Col.	110	4	93	22
I. Blue GCD 8059 T.	125	1	85	15
Mik. Brill. Green B S/F	106	4	98	11
I. Brill. Green B Col.	116	2	85	26
F. Brill. Green B D/P	104	5	97	10
Mik. Brill. Green FFB S/F	107	4	100	16
Mik. Brill. Green B Pdr.	386	0	8	37
Mik. Brill. Violet 2R S/F	102	5	98	9
P. Brill. Violet RRD D/P	140	0	—	—
Mik. Olive Green B S/F	106	4	98	6
I. Olive Green B Col.	114	3	85	7
F. Olive Green B D/P	119	2	—	7
Mik. Yellow GCN S/F	106	4	99	7
A. Yellow GCN Col.	119	2	83	10
Mik. Yellow GCN Pdr.	373	0	10	61
Mik. Khaki BG S/F	106	4	99	6
Mik. Brown MG S/F	104	5	100	6
Mik. Olive B S/F	109	4	99	10
Mik. Orange R S/F	106	4	95	4
Mik. Brill. Pink R S/F	108	4	99	90
Mik. Scarlet G S/F	105	5	100	15
Mik. Brill. Blue R S/F	103	5	100	20

濃度比をもつて優劣を判定することができる。例えば、100~105% (5級, 優良), 110% (4級, 良) 115% (3級, 可) 120% (2級, 不良), 125% (1級, 不可)。

なお各層の分布状況も参考になり、例示すれば第2図のようになる。

濃過試験は東洋濾紙 5 A 型 2枚を重ね吸引濾過し、前記前様還元再酸化の後光電管比色計により濾液の原液に対する濃度比を出したものである。

還元速度は粒子の大きさにも関係することはいうまでもないが、化学構造並びに結晶の物理性 (例えば還元と共に表面がくいりついに崩壊するような性質) に関する度合がむしろ大きい。半還元時間の測定は GE の自記

第2図 分散液各層の分布

分光光度計を用いて全還元曲線を出しその 1/2 に相当する時間を出したものである。

IV. 染色法と繊維の変遷

スレン染料の普通浸染法は周知の如く、染色適温とアルカリ濃度により主要染法を K(25°C) W(45°) N(60°) の3法に分けてあるが、近年のピグメントパッキング法においては、その還元染色条件はいちじるしく異なり、(1) 最も古いパッドジグガー法から (2) ウィリアムスユニット法 (3) パッドスチーム法 (4) 熱油法 (5) 熔融金属法などと発達してきた。(1) の外はいずれも 90~120° の高温において高速連続的に還元染色するのを特徴とする。従つてもとは染料の性質によつて染法を変えていたのを新しい染法においては染色条件を一定にして染料をこれに適応させなければならないような大きな変化をもたらした。

一方発達してきたビニロン、ナイロン、デークロン等の合成繊維は木綿染色の適温においてより 75~90° 位の高い温度で吸収がよくなる。加圧の下で 100~120° で行う高温染色法も出現している。かかる高温においては、建染染料のリウコ体とその構造により過還元、加水分解、脱ハロゲン化または分子内転位等の副反応を伴うものが多く、また還元剤の消耗が著増する。従つて従来の染色法では優秀な染料も新しい染色法には適しないものが出て、耐高温性の染料の要望が起り、一方リウコ体や還元剤の分解を抑制するような特別の方法を要求する事情になつた。

ビニロンの堅牢染色に対しては、ことに淡~中色においてスレンを第一におさねばならない。木綿またはスフとの混紡染色に対しても同様である。ビニロンのスレン染は日光に対し木綿よりもさらに大きい堅牢度を示す。

建染染料の各繊維に対する染着率について、一般に使われている建染染料 20 種を選び木綿に対する最適染法で染めた場合、各繊維毎に平均してみたら、木綿 66%、

スフ 78%、ビニロン 58%、アミラン 56%、絹 58% という結果を得た。次に染色温度を一樣に 75° に高めた場合、木綿は 60% に下りビニロンは 85% に上つた。条件の選択によつて木綿と染着率を等しくすることも難事でない。ただ色相の濃純さにおいて木綿に劣るのは繊維の性質上やむを得ない。また建染染料の構造によつてはビニロンに対する染着性の非常に悪いものがある。例え

ばスレンカーキ GG で、純綿に対しては最も賞用されている染料であつたが、この染料はビニロンやスフに染色が悪いので、綿：ビニロン 50：50 の混紡が国策的見地から自衛隊に採用されるや弊屋の如く捨てられた。

私³⁾ が前に指摘したことのある過大分子の欠陥に突当つたのだ。試みにモノ、ジおよびテトラアントラキノンカーバゾルの各繊維に対する染色率を測定してみると次の如くいろいろ興味ある結果を得た。

品 名	染法	木綿	スフ	ビニロン	アミラン	ベンベルグ	絹
エロー-FFRK (モノカーバゾル)	K法	40%	88	75	63	93	29
ブラウン BR (1:4-ジカーバゾル)	W法	94	97	85	77	98	90
エロー-3RT (1:5-ジカーバゾル)	W法	92	96	87	74	97	78
カーキ GG (1:4:5:8-テトラカーバゾル)	N法	68	32	39	32	94	40

ビニロンには黒、紺、カーキなどの原液染が好適である。K 社の依頼により私はことにカーキに対して広汎な研究を行い、ビニロン製造工程中の熱処理およびホルマリン処理に耐え日光 7~8 級に合格するにはやはりスレンが主成分として最良の結果を得た。ミケスレンカーキは BG S/F のまま原液染に應用できるが高くつくので安くして堅牢なスレンを見つけるのに苦心しようやく成功したら、これも綿との混紡に変つたために実現中止だ。

ナイロンに対するスレンの染色的価値は木綿やビニロンに対する程重要でない。しかしビスコースとの混紡な

第3表 ナイロン、ビニロンのスレン染色日光堅牢度

染料	繊維	木綿	ビニロン	ナイロン		
				未処理	1 気圧 10 分 蒸 熱	200°C 1 分 乾 熱
エロー GCN	4-5	5-6	1	2	2-3	
オレンジ R	4-5	6	2	3	2-3	
ブリリアントピンク R	5	6	2	4	4-5	
スカレット G	4-5	6	2	4-5	3	
レッドバイオレット RH	6	7-8	1	3-4	3	
ブルー RSN	8	8	7	7	7	
ブルー GCD	8	8	7	7	7	
ブルー BCS	8	8	7	7	7	
ブルー 3G	8	8	6-7	6-7	6-7	
ダークブルー BO	7-8	5-6	4-5	5-6	4-5	
ブ、バイオレット RR	7	7	7	7	7	
ブ、バイオレット 3B	8	7-8	3	4-5	4-5	
ブ、グリーン B	7-8	7-8	5	5	5	
オリーブグリーン B	8	8	4-5	5	5	
オリーブ B	8	8	4	4	4	
ブラック BBN	7	6-7	5-6	5-6	5-6	
グレー 3B	7	8	5-6	5-6	5-6	
カーキ BG	7-8	7-8	3-4	3-4	3-4	
カーキ GG	7-8	染色不良	染色不良			
ブラウン MG	6-7	7	5	5	5-6	
オリーブ R	6-7	7-8	4	4	4	
ブラウン R	7-8	8	5	6	6	
ブラウン G	7	7-8	4-5	5-6	5-6	
グレー K	6-7	7-8	3-4	3-4	3-4	

どの堅牢染色には不可欠の染料である。洗濯および煮沸堅牢度に対しては概してクロム錯塩染料やクロム染料および硫化染料にも優るが、摩擦堅牢度は劣るものがある。日光に対しては平均して堅牢であるが、一般に木綿染色よりも劣り、中には著しく劣るものがある。これはナイロンに染着した染料の結晶が細かく光触媒作用がはげしくなることやナイロンの還元性質に帰せられている。一般に繊維と堅牢度の関係は簡単な問題でなく、例えば最も古いインジゴが木綿 (3) と羊毛 (8) において何故著しい日光堅牢度の差があるか、いまだ充分な説明ができないのでもわかる。ナイロン染色で特に弱く出る染色物は蒸熱または乾熱処理で日光堅牢度がかなり向上する。第3表は東洋ナイロンのかかる処理法と木綿、ビニロンの日光堅牢度も共に比較したものである。

V. スレン染料の原料問題

スレン染料は Indanthrene の名の起りの如くもとはアントラセンが唯一の原料であつた。今もアントラセンは主要原料には相違ないが、その後発達した種々のアントラキノンまたは誘導体の合成法、ナフタリンおよび誘導体からの合成法の導入によつて、アントラセンそのものの原料としての比重はいちじるしく減じられ、スレンの最大生産国アメリカの如きは自国に多量のアントラセン源 (乾留炭は日本の8倍余、世界の1/3余) を持ちながら全く染料の原料として利用しないという状況である。

今市販インダンスレン染料 123 種につき原料関係を示せば第3図の如くなる。図中の数字はその中間体を用いる染料の数を示す。

すなわちアントラキノンそのものから出発しなければならぬ染料は約半分で、ベンザントロン系統を合せて 68% となる。ドイツにおいてはこの範囲の原料をアントラセンに求め他を合成法によつていようである。ベンザントロンはベンゾイルナフタリンからも合成できるが、今の処アントラセンからの方が安い。2-アミノアントラキノン系統は重要なインダンスレン系統を含み、数に比し量的には大きな割合を占めているので、わが国でも現在実質的にはスレン総量の約35%は合成法により、他の 55% がアントラセンを原料としていと考えられる。これはアントラキノンから銀塩を経てもできるのであるが、ジスルホン酸が副生するので、無水フタル酸とクロルベンゼンと AlCl_3 からフリーデルクラフツ反応によりベンゾイル安息香酸を経て直接 2-クロルアントラキノン合成すればアントラキノンとあまり変らない値のできるからである。またキニザリンならびに 1,4-ジ

ず、クレオソート油の品位を保つために余儀なくできる程度である。またスレンはトン 500 万円もするから原料を相当高く買つてもよからうと一見思われるが、国際的に競争が烈しく結局合成法キノンとの比較において制限される。また粗アントラセンはベンゼンのように融通性のある商品ではなく、しかも半分は製鉄会社におさえられているから、染料会社の自由にならない。三井化学は戦前、国内はもとより満州産のアントラセンまで大部分集めて処理していた。方法は約 65 % 純度まで精製し、私の *o*-ジクロロベンゼン溶媒法（特許 170982 号）で酸化してアントラキノンとする方法である。ところが最大のアントラセン源をもつ製鉄所が自らアントラセンの精製を始めたので、それに仰がざるを得なくなり、戦後はまた各所でアントラセンの精製およびアントラキノンの製造まで企ててやや乱立の状態になった。本当は 1~2

ヶ所位に全国のアントラセンを集めて最も合理的に各成分を分離利用するようにするのが理想的であらう。

要するに、スレン染料は今や染料工業としても染色工業としても時勢の波に乗って躍進しつつある。願わくは原料供給者も染料を造る者もまた使う側も相携えて日本にふさわしきこの工業をあくまで発展させてみたいものである。

文 献

- 1) 牧鋭夫：有合化 **6**, 101 (1952); **10**, 223 (1952); **12**, 1 (1954); **12**, 39 (1954)
- 2) 工化 **33**, 1307 (1930); **34**, 705 (1931)
- 3) Fierz-David : Künstliche Org. Farbstoffe, Erg. Bd. S. 84 (1935)
- 4) 繊維 **7**, No.12 (1955); **8**, No.1 (1956)
- 5) 細田豊：建染染料の摩擦洗濯堅牢度と分子構造に就て, 工化, 年会講演 (1947)

D. ナ フ ト ー ル 染 料

Azoic Dyes

山 口 由 美*

Yoshimi Yamaguchi

I. は し が き

ナフトール染料は下漬剤 (AS 類) と顕色剤 (ベース及びソルト類) とからなり、主に木綿、人絹など植物繊維の染色に用いられるが、絹、羊毛、酢酸人絹及び合成繊維にも使われる。比較的安価であるにも拘わらず色調が鮮麗な上に堅牢度も高いので重要なものである。生成した色素そのものは有機顔料としてペイント、ワニス、ラッカー、印刷インキ、ゴム、プラスチックなどの着色に用いられており、最近著しい発展をみつつある顔料樹脂染料としての所要量も著増し、新合成繊維の原液着色用にも使用せられている。欧米諸国では低級染料に近い中級染料とみなされて古くから広く常用されているが、わが国では高級染料に近い中級染料とみなされて、漸次その需要層を拡大しつつある。

II. 統計上からみた発展状況

最近数年のわが国における生産統計をみると、28年

* 住友化学工業株式会社 (大阪市此花区春日出町)

度は経済政策等により合成染料全般に不況であつたにも拘らず、ナフトール染料のみは下漬剤、顕色剤、ラピッド染料全般に増加しており、とくに 29 年度以降の生産量とその全染料中に占める比率及び輸出量の増勢は目覚ましいものがある (第 1~2 表)。米国においても生産量は着実な増大を示しており、とくにラピッドゲンの比率の大きいことが目立っている (第 3 表)。

表からみられる如く、わが国でも米国でもナフトール染料の重要性が逐年増しつつあることは極めて顕著な事実であり、とくにわが国における発展の著しいことは染料の価格、染色技術、染色物の堅牢度などがわが国状にすばらしく適合したものであることを示している。硫化染料、直接染料からナフトール染料へと進むことによつて、合理的な繊維の使用に近づきつつあるものと云える。価格面からみれば、国際競争場裡に出場しうる最初の染料であつて、ナフトール染料の主要原料アニリン、 β -ナフトールなどの国内価格は国際価格より割高であるにも拘らず、製品 (たとえば AS) では国際価格より低くなつており、業界の合理化を物語るものと云えよう