— 業 界 情 勢 —

わ が 国 染 料 工 業 の 概 況

山 口 四 郎*

Shiro Yamaguchi

I. 最近の染料需給の推移

前回本誌 (Vol. 13 No. 1, 1955) に昭和 29 年 9 月頃迄のことを述べたので今回は主にその以後のことについて記す。

昭和 28 年秋半から約 1 ケ年余の緊縮政策による需要減退の後を受けて昭和 30 年は一般に輸出の伸長も手伝って約 20,000t の生産に回復した。

染料種属別に見ると最近生産が特に増加しているものとしてスレン染料, ナフトール染料, セリトン系染料, 螢光増白剤等が注目される (第 2 表参照)。尚更に直接, 酸性その他の染料種属内の品種についても大体の傾向として堅牢度の高い染料への要求が漸次増加していることは事実でありこれは輸出面にも同じ要求が現れており世界の染料に対する要求の傾向の一つと見るべきである。

第 1 表 国産染料需給の推移 (単位: t)

年	月	生 産	出 荷	在 庫
昭和 29 年	7	1,013	1,066	3,129
	8	1,115	1,386	2,860
	9	1,434	1,560	2,725
	10	1,668	1,804	2,562
	11	1,574	1,671	2,380
	12	1,555	1,667	2,232
昭和 30 年	1	1,505	1,507	2,195
	2	1,564	1,438	2,287
	3	1,548	1,538	2,259
	4	1,633	1,515	2,348
	5	1,733	1,626	2,428
	6	1,740	1,582	2,561
	7	1,543	1,517	2,566
	8	1,696	1,775	2,463
	9	1,677	1,779	2,333
	10	1,830	1,789	2,344
	11	1,776	1,777	2,312
	12	1,699	1,800	2,142

II. 染料の輸出情況

染料が輸出繊維加工として輸出される以外に染料自体の輸出も染料工業維持のため特に重要である。戦前の輸出が全生産量に対し約 30~40% であるに対し現在は 10~12% 程度になつて居り, 中国, ホンコン, インド, パキスタン, ブラジルなどが最も多い (第 4 表参照)。

染料種属別についてはスレン染料, ナフトール染料等が最近特に増加していることも一つの特徴である (第 3 表参照)。

III. 染料の輸入情況

最近の輸入染料の概況は第 5 表の様である。輸入国はドイツ, スイス, これにつぎアメリカが多く種属別に見ると直接, 酸性, 酸性媒染染料の数量が最も多いが, 国

第 2 表 種属別染料生産統計 (単位: t)

染料種属	年 度	昭和28年 (1953)	昭和29年 (1954)	昭和30年 (1955)
直 接		4,338	3,499	3,884
酸 性		948	750	857
塩 基		679	729	899
媒 染		13	11	17
酸 性 媒 染		931	534	540
硫 化		8,752	7,555	7,535
硫 化 建 染		130	130	202
建 染 (ス レ ン)		45	86	162
〃 (インジゴ)		2,227	1,079	1,387
〃 (ハロゲンインジゴ)		185	176	224
ナ フ ト ー ル (G)		1,104	1,477	1,908
〃 (D)		1,169	1,269	1,720
ラ ピ ッ ド		34	32	55
合 成 繊 維 用		45	39	81
螢 光 増 白 用				158
其 他		186	218	311
合 計 (t)		20,786	17,584	19,940
金 額 (百万円)		14,017	12,094	14,249

(注) 1. 数量は t 以下 4 捨 5 入
2. 年度は暦年度

*化成工業協会 (中央区日本橋本町 2—6)

第3表 染料輸出統計 (種属別) (単位:t)

染料種属	年 度	昭和28年 (1953)	昭和29年 (1954)	昭和30年 (1955)
直 接		285	198	197
酸 性		37	24	24
塩 基		33	89	188
媒 染		1	—	—
酸 性 媒 染		4	26	13
硫 化 建 染		1,279	965	1,013
硫 化 建 染 (スレン)		1	4	8
建 染 (スレン)		22	36	69
〃(ハロゲンインジゴ)		1	5	28
〃(インジゴ)		355	※	2
ナフトール(G)		11	229	324
〃(D)		58	216	326
ラピッド		7	18	12
合 織 用(セリトン系)		—	1	※
螢 光 増 白 他		1	※	26
其		1	10	17
合 計 (t)		2,094	1,821	2,247
金 額 (百万円)		816	1,012	1,461

(注) 1. 数量t以下は4捨5入, ※印は 500kg 未満を示す
2. 年度は暦年度を示す

第4表 染料輸出統計 (地域別) (単位:t)

地 域	年 度	昭和28年 (1953)	昭和29年 (1954)	昭和30年 (1955)
中 国		1	166	429
ホ ン コ		467	339	292
イ ン ド		851	594	341
セ イ ロ		—	※	—
ゴ ン ア		—	—	※
バ キ ス タ		6	115	437
タ イ マ		34	128	134
ビ ル マ		21	32	36
仏 印		174	53	268
シ ン ガ ポ ー		6	6	20
シ ャ ム		70	—	—
フ イ リ ッ ピ		—	—	7
朝 鮮		219	112	21
台 湾		26	64	69
沖 縄		※	2	1
イ ン ド ネ シ ア		39	28	27
ト ル コ		—	※	—
イ ラ ン		2	—	9
メ キ シ コ		31	67	32
ブ ラ ジ ル		7	53	110
ア ルゼンチン		124	46	5
ウ ル ガ イ		—	※	—
ド イ ツ		—	—	※
ベ ル ギ ー		14	16	8
オ ラ ン ダ		—	—	6
ス イ ド ン		1	—	—
ポ ル ト ガ ル		—	—	3
イ タ リ ー		—	—	※
合 計 (t)		2,093	1,821	2,255
金 額 (百万円)		816	1,012	1,461

(注) 1. 数量t以下は4捨5入, ※印は 500kg 未満を示す
2. 年度は暦年を示す

第5表 輸入染料統計 (単位:t)

染料種属	年 度	昭和28年 (1953)	昭和29年 (1954)	昭和30年 (1月-9月)
直 接		293	313	245
酸 性		302	191	276
塩 基		36	32	22
媒 染 及 び 酸 媒		529	203	211
硫 化 建 染		19	68	18
硫 化 建 染 (スレン)		65	116	16
〃(ハロゲンインジゴ)		111	22	166
〃(インジゴ)		—	—	1
インジゴゾル		—	—	17
ナフトール(G)		—	—	12
〃(D)		66	44	15
ラピッド		—	—	83
合 成 織 維 用		—	—	2
そ の 他		—	—	28
分 類 別 不 明		—	—	159
合 計 (t)		1,421	989	1,311
金 額 (百万円)		2,656	2,067	2,870

(注) 1. 数量は t 以下, 金額は 100 万円以下4捨5入
2. 年度は暦年度

第6表 中間物の輸出 (昭和30年1月~12月)

(A) 品 目 別 (単位:t)

中 間 物	数量(t)	主 要 輸 出 先
Phthalic anhydride	1,139	オーストラリア, 一部中共
Benzidine base	847	中国, 一部ブラジル
Na-Naphthionate	504	中国, ブラジル
H-acid	239	中国, ブラジル
α-Naphthylamine	164	中国
o-Toluidine	90	中国
J-acid	72	中国
r-acid	34	中国, ブラジル, 一部インド
p-Nitrophenol	25	アメリカ, スイス
Dinitrochlorobenzene	15	ブラジル, 台湾

(B) 輸 出 先 別

国 別	数量(t)
中 国	1,992
オーストラリア	1,023
ホ ン コ ン	43
ブ ラ ジ ル	83
台 湾	17
ア メ リ カ	15
ス イ ス	13

(注) 1. 年間数量合計
10t 以上に達したものを掲げた。
2. 数量は t 以下
は4捨5入した。

内消費量に対する輸入染料の比率はスレン染料, 酸性, 酸

性媒染染料が極めて大きい。その中でも特にスレン染料の場合には国産数量をも上廻る数字を示していることは今後の染料工業対策として考慮すべき問題を与えている。輸入染料の品種については国産と競合するものを極めて多量に含んでいることは、他の一般商品にもその傾向が多く見られることであり、国産染料の使用を更に徹底する様にしたい。もし品質に不充分な点がある場合にはその改善は勿論であるが特に Service Station の機能を一層強化することが是非必要であろう。

IV. 中間物の輸出

中国、インドを始め工業未開国が工業立国への努力が旺盛になり、生産が開始されれば自国産でまかなわんとする考えは戦後一般の傾向でありわが国輸出染料が漸次高級品種へ移行するのもその現れの一つであり、これと共に一方中間物の輸出が急速に進展し、わが国染料工業界にとつて生きる道であり助長すべきことである。特に一昨年頃から中国への中間物の輸出は急速に増加した。

— 文 献 紹 介 —

1. 染料及び中間物, 2. 染色化学, 3. 石油化学, 4. 高分子化学, 5. その他, の5部門とし、下記要領で抄録する。5. は特別の制限を設けず随時紹介する。

(i) 抄録雑誌 J. Am. Chem. Soc., J. Chem. Soc., Chem. Ber., Helv. chim. Acta, Ind. Eng. Chem., J. Soc. Dyers & Colourists, Mellind Textilber., Am. Dyestuff Reptr., J. Textile Inst., J. Polymer Sci., Makromol. Chem., J. Phys. Chem., Trans. Faraday. Soc., Proc. Roy. Soc., Pet. Ref., Chem. Eng. Progress,

(ii) 抄録方法 1~4 部門に関連ある上記雑誌の文献は、なるべく網羅主義で抄録し、特に目新しい文献は其他の雑誌からも追加紹介する。

1. 染料及び中間物

求核置換反応におけるニトロ基の影響 ニトロ基の *o*-, 又は *p*-位にあるハロゲンは求核置換をうけ易いことは良く知られている。クロルニトロベンゼンとピペリジンとの反応では、*o*-体が *p*-体よりも反応性が大きい。使用する溶媒 (93% エタノール, 75% メタノール, ジオキサン) の極性が大きくなるにともない、溶媒和によつて反応速度は大となる。ことに *p*-体において此の影響が著しい。これらの結果を、反応が S_N2 型で進行するものとして遷移状態における構造について考察を進めている。

[J. F. Bunnett, R. J. Morath: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5051 (1955)] (飛田満彦)

求核置換反応におけるカルボキシラート基の影響 4-クロル-3-ニトロ安息香酸ナトリウム、2-クロル-5-ニトロ安息香酸ナトリウムのピペリジンとの反応速度恒数を、*o*-クロルニトロベンゼン、*p*-クロルニトロベンゼンの場合と夫々比較して見ると、カルボキシラート基 ($-\text{COO}^-$) によつて反応が一層容易となり、*o*-体においてこの効果が大きいことがわかる。活性化エネルギー、活性化エントロピーについて見ると、カルボキシラート基の効果は活性化エントロピーの増加によるものである。従つて、*o*-カルボキシラート基の酸素とピペリジンの窒

素 ($\text{N}^{\delta+}$) との間の静電的な相互作用が存在すると考えられる。

[J. F. Bunnett, R. J. Morath, T. Okamoto: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5055 (1955)] (飛田満彦)

Meerwein 反応の銅触媒 Meerwein 反応は、芳香族シアゾニウムハロゲン化合物と脂肪族不飽和化合物とを銅触媒の存在下で反応せしめ、 α -ハロゲン- β -フェニルアルカン又はアルケンを作る反応である。従来この反応には塩化第二銅が用いられていたが、著者の研究によれば、塩化第二銅は共存するアセトンにより

の如く還元される。かくして生成した塩化第一銅はシアゾニウム塩分解の強力な触媒である。オレフィンが存在すれば、Sandmeyer 反応に先んじて Meerwein 反応がおこる。

従つて、該反応の触媒作用は第二銅が有するのではなく、第一銅によるものである。塩化第一銅を使用した場合にもアセトンは存在した方がよいが、必ずしも必要としない。[J. K. Kochi: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5090 (1955)] (飛田満彦)