

2. 醱酵酒精液の蒸溜竝に精製

醱酵液は、酒精及び水の他に、酒精の 0.3~0.5% に相當する揮發性有機酸、アルコール、アルデヒド、ケトン、エステル、エーテル等を含有する。酒精の製造に於ては、酒精濃度を 95 容量%以上となすと共に、上記の不純分を完全に除去しなくてはならないので、蒸溜を特別の條件の下で行ふを要する。之を精溜 Rectification と稱する。

(1) 精溜理論 醱酵液の酒精含量を一般の例に見る如く約 10% とすると、之を 1 回蒸溜すれば、ゾーレ及びグレーニグ氏の表にある如く、酒精含量約 50% の溜出物を得られる。その際、酒精より沸點の低いアセトアルデヒドの如き不純分も、亦沸點の高いフェーゼル油の如き不純分も共に溜出して来る。然るに更にこの溜出分を蒸溜すると、最初の溜出分は、アセトアルデヒド、エステル等の低沸點の不純分に富み、最後の溜出分は、アミルアルコールの如き高沸點の不純分に富み、中間の溜出分は、不純分の少ない酒精から成る。次で中間の溜出分を再び蒸溜すると、酒精の純度と濃度とは上昇する。而して更に蒸溜を繰り返すと、不純分の殆ど無い 95% 以上の酒精が得られる。尤もウイスキー、ブランデー等の蒸溜酒を作るには、濃度を 90% 以上となす事なく、又不純物の中、各蒸溜酒に特有の風味を與へるものを殘留せしめる。かくの如く、不純分は種々の行動を取るが、その行動を知る事が精溜を行ふ上に必要である。

酒精水混合液中の酒精の含量を w とし、その溶液の沸騰によつて生ずる蒸氣中の酒精の含量を W とし、 $W/w = k_a$ を蒸發係數 Vaporization quotient とする。この k_a の價は 1 回の蒸溜による酒精濃度の増加率を示すものである。ゾーレ氏によれば、 k_a の價は次表の如くである。

蒸溜器内の酒精水の混合液中の酒精分容% w	溜出液中の酒精含量容% W	酒精の蒸發係數 $W/w = k_a$
10	51.00	5.10
20	66.20	3.31
30	69.20	2.31
40	71.95	1.80
50	74.95	1.50
60	78.17	1.30
70	81.85	1.17
80	86.49	1.08
90	91.80	1.02
95	95.35	1.004

醱酵液中の高級アルコール、アルデヒド、揮發酸、エステル等に就ても蒸發係數がある。之を k_a とする。ゾーレ氏は酒精含量を異にした酒精水混合

酒精含有量容%	A	B	C	D	E	F	G	H	I
	酒精 k_a	アミルアルコール	イソバレルン酸イソアミルエステル	酢酸イソアミルエステル	イソバレルン酸エチルエステル	イソバレルン酸エチルエステル	酢酸エチルエステル	酢酸メチルエステル	蟻酸エチルエステル
10	5.10	—	—	—	—	—	29.0	—	—
20	3.31	—	—	—	—	—	18.0	—	—
30	2.31	3.00	—	—	—	—	12.6	—	—
40	1.80	1.92	—	—	—	—	8.6	10.5	—
45	1.63	1.50	—	3.5	—	—	7.1	9.0	—
55	1.39	0.98	1.80	2.2	—	—	4.9	7.0	12.0
60	1.30	0.80	1.30	1.7	2.3	4.2	4.3	6.4	10.4
70	1.17	0.54	0.82	1.1	1.7	2.3	3.6	5.4	8.5
80	1.08	0.34	0.50	0.8	1.3	1.4	2.9	4.6	7.2
90	1.02	0.30	0.35	0.6	0.9	1.1	2.4	4.1	5.8
95	1.004	0.23	0.30	0.55	0.8	0.95	2.1	3.8	5.1
沸點°C	78.3°	132°	196°	137.6°	134.3°	110.1°	77.1°	56°	54.1°

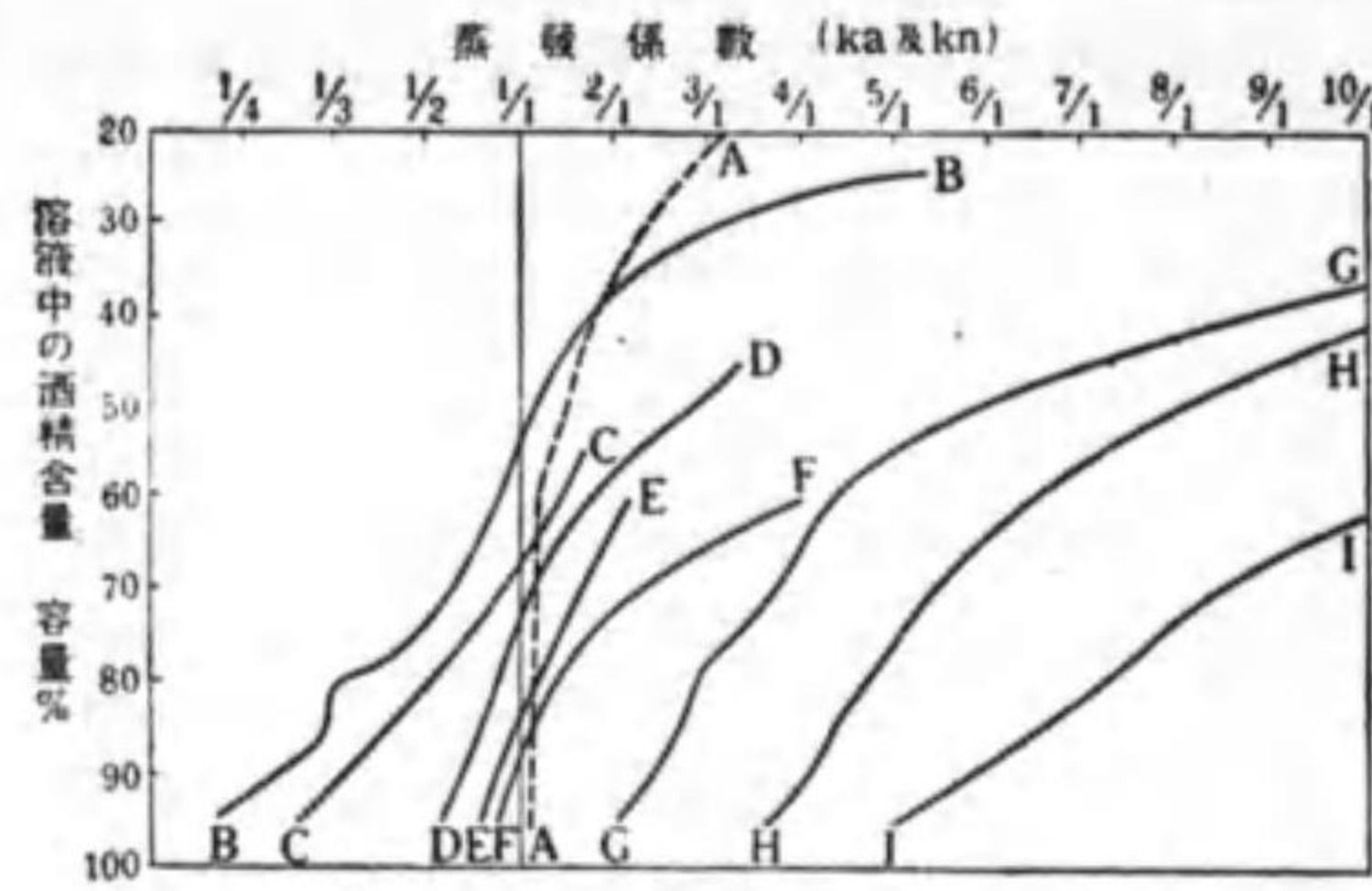


図 45 の 8 蒸発係数

液に、一定量の不純分を添加し、蒸溜に附し、溜出液中に來る其等不純分の量を測定し、上表並に圖45の8の如き k_n を得た。

上表及び上圖によりて明らかなる如く、蒸溜に附する原液の酒精含量が、55% より少ない時は、不純分の蒸発係数は凡て 1 より大きいが、酒精含量が 55% より多い時には、不純分の蒸発係数は、或物にあつては 1 より大であり、或物にあつては 1 より小となる。従て原液の酒精含量が 55% より少ない場合には、溜出物は不純分の多量を含有し、酒精含量が 55% より多い場合には、溜出物中の不純分の量は、原液よりも、或物は大となり、或物は小となる。

蒸溜によつて不純分の分離が如何に行はれるかを知るには酒精と不純分との蒸発係数を比較するを要する。而して不純分の蒸発係数 k_n と酒精の蒸発係数 k_a との比 k_n/k_a を精溜係数 Rectification quotient と稱する。

$k_n/k_a=1$ の場合には蒸溜しても酒精と不純分との分離は起らないで、酒精の精製は行はれない。 $k_n/k_a>1$ の場合には、溜出物の不純分含量は原液より大となり、不純分は初溜物中に入る。 $k_n/k_a<1$ の場合には、溜出物の不純分

含量は原液より小となり、不純分は蒸溜残渣中に残溜する。

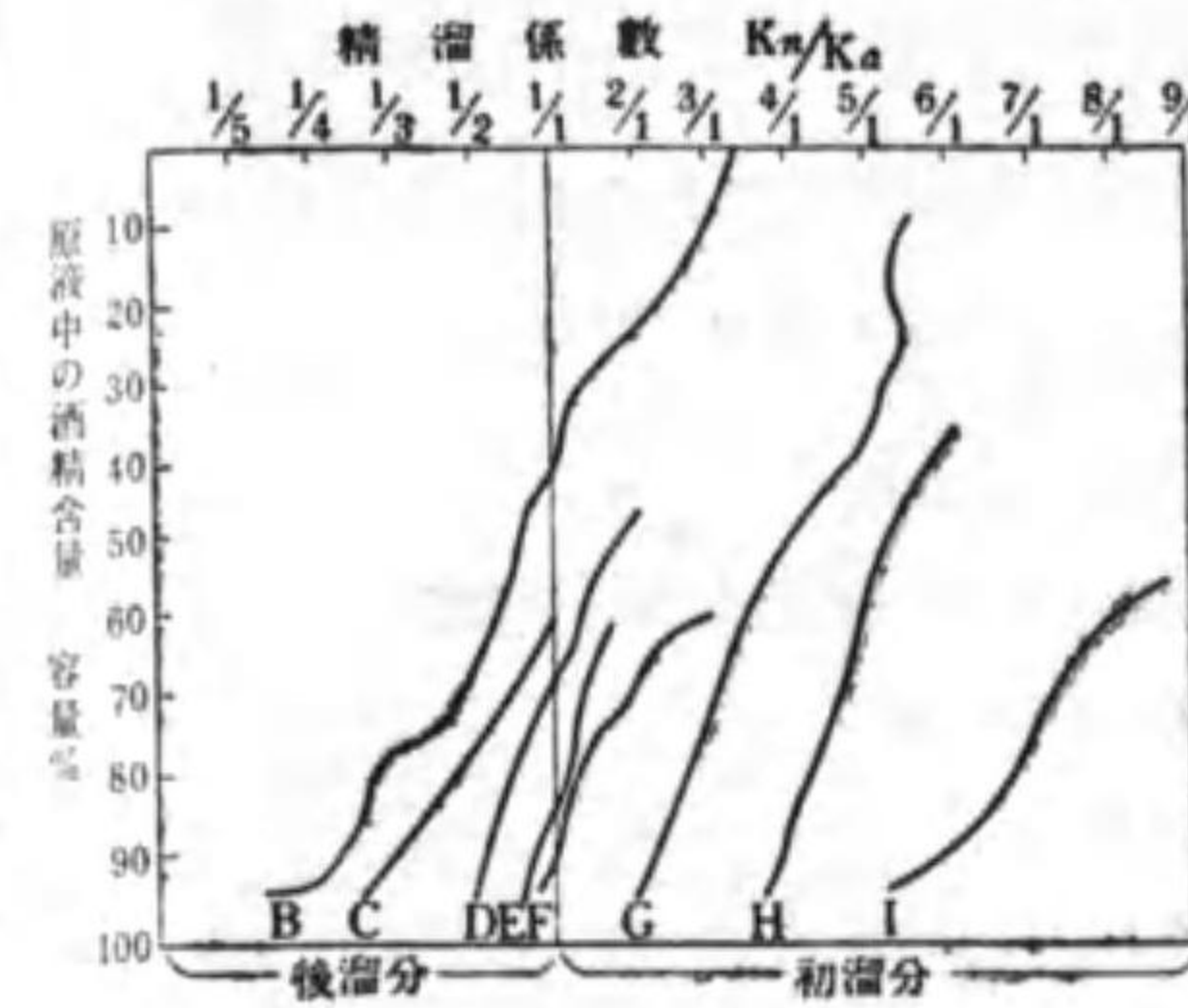


図 45 の 9 精溜係数

- B アミルアルコール
- C イソバレリン酸イソアミルエステル
- D 酢酸イソアミルエステル
- E イソバレリン酸エチルエステル
- F イソブチル酸エチルエステル
- G 酢酸エチルエステル
- H 酢酸メチルエステル
- I 酢酸エチルエステル

ゾーレ氏の行へる實驗に基いて、各不純分の精溜係数 k_n/k_a を圖示すると、圖45の9の如くである。但しゾーレ氏の實驗には、アセトアルデヒドに就ての實驗を缺いてゐる。之によつて原液の酒精含量同一なる場合に、各不純分の精溜係数が、如何に異れるか、又原液の酒精含量の増減によつて、各不純分の精溜係数が、如何に變化するかを知り得る。

以上の結果に基いて、二、三の不純分の蒸溜中に於ける行動を考究して見る。

酢酸エチルエステルの精溜係数を計算すると次の如くなる。

原液中の酒精含量 容%	酢酸エチルエステル(沸點77.1°C)の精溜係数 k_n/k_a
10	29.00/5.10 = 5.69
30	12.60/2.31 = 5.45
50	5.80/1.50 = 3.87
70	3.60/1.17 = 3.08
90	2.40/1.02 = 2.35

$k_n/k_a > 1$ 初溜分

酢酸エチルエステルの精溜係数は、酒精含量の増加するに従つて減少するが、常に 1 よりは大である。従つて酒精よりは揮發し易く、蒸溜に於て常に

初溜物中に現はれる。醋酸メチルエステル及び蟻酸エチルエステルも同様である。

然るにアミルアルコールに就て見ると次の如くである。

原液中の酒精含量 容%	アミルアルコール(沸点 132°)の精溜係数 k_n/k_a	
25	$5.55/2.68 = 2.05$	} $k_n/k_a > 1$ 初溜分
35	$2.45/2.02 = 1.21$	
40	$1.92/1.80 = 1.07$	
42	$1.70/1.70 = 1$	
45	$1.50/1.63 = 0.92$	} $k_n/k_a < 1$ 終溜分
60	$0.80/1.30 = 0.61$	
80	$0.34/1.08 = 0.31$	
95	$0.23/1.004 = 0.23$	

アミルアルコールは酒精含量 42% にて共沸点混合物を作り、酒精と分離せぬが、酒精含量が 42% より少ないと初溜物となり、多いと終溜物となる。従つて實際の蒸溜に於ては、蒸溜開始と共に、酒精含量の少ない場合には、アミルアルコールは初溜物となつて溜出するが、精溜塔内で酒精含量が約 42% に達すると、その場所にアミルアルコールは集積する。併し蒸溜が繰り返へされて、酒精含量が 42% 以上となると溜出物のアミルアルコール含量は減少し、アミルアルコールを含有せぬ酒精が溜出される。

イソバレリン酸イソアミルエステル、イソバレリン酸エチルエステル、イソブチル酸エチルエステル等何れも同様に行動する。而して之等三化合物は夫々酒精含量 60%, 87%, 92% で $k/k_a=1$ を示す。

(2) 精溜装置 酒精原液を蒸溜に附して、溜出液中の酒精濃度を大とし、且その純粋度を大となすには、精溜塔及びデフレグメーターと稱する特別の装置を蒸溜釜と凝縮器との中間に設置する。

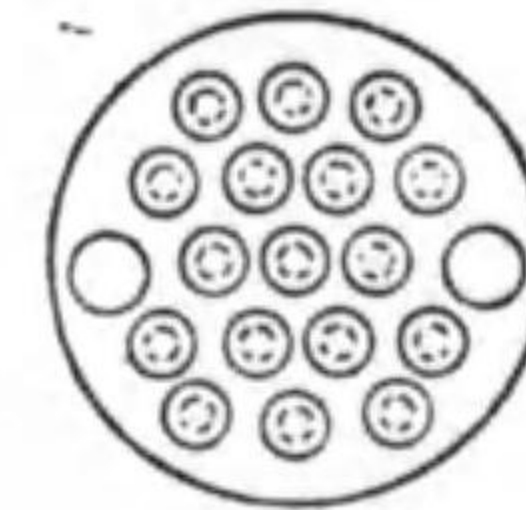
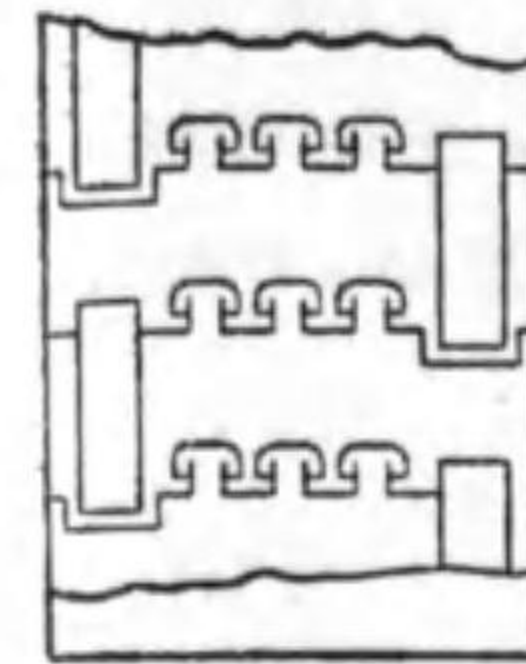


圖 45 の 10 精溜塔

精溜塔は前述の連続式蒸溜塔に類似した構造を有しその最簡單の一例は圖45の10に示す如くである。蒸溜塔から發生して來る酒精含有蒸氣は、精溜塔の下方から入り塔内を上昇する。その際に生ずる酒精含量の少ない凝縮液は溢流管から蒸溜塔に戻り、酒精含量の多い蒸氣は、凝縮しないで塔頂から出で、デフレグメーターに入る。即精溜塔は、部分的凝縮を行つて、酒精の強度を大にすると共に、不純分の凝縮を行はしめるものである。

デフレグメーターは酒精含有蒸氣の冷却を行ひ酒精分の少ない部分を凝縮せしめて精溜塔へ戻し、酒精分の多い部分を酒精凝縮器に送り凝縮せしめる。従てデフレグメーターは精溜器の一種で、精溜器よりも更に有効なものと云へる。或は部分的の凝縮を行ふ凝縮器とも云へる。デフレグメーターの簡單な一例は圖45の11の如くである。酒精蒸氣は A から入り B に出るか、又は B から入り A に出るが、その途中で管 1 の内部を通過する。冷却水は D から入り E に出る。管内で凝縮する液は F に集まつて C から出で精溜塔へ戻る。

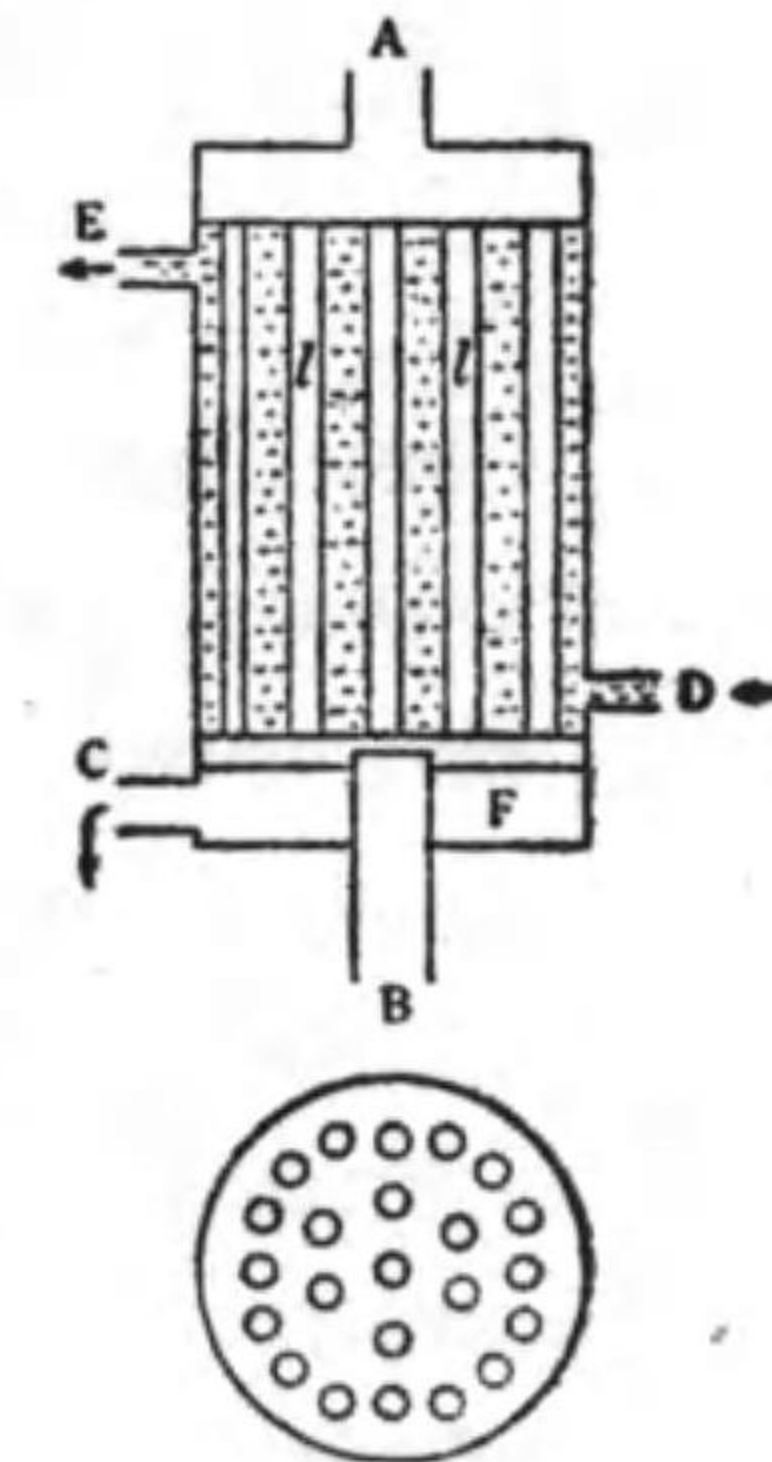


圖 45 の 11
デフレグメーター

精溜塔とデフレグメーターとは、一般に蒸溜釜と酒精凝縮器との間に設備する。而してフェーゼル油等は精溜塔の一定場處に分離し來る故に之を分別回収する。更にア

セトアルデヒド等をも回収する場合もある。

精溜装置を設備した蒸溜装置は、相當に複雑してゐる。多數の型があるが次に一例として圖45の12にギョーム Gullaume 式を、圖45の13にストラウヒ Strauch 式を示す事とする。

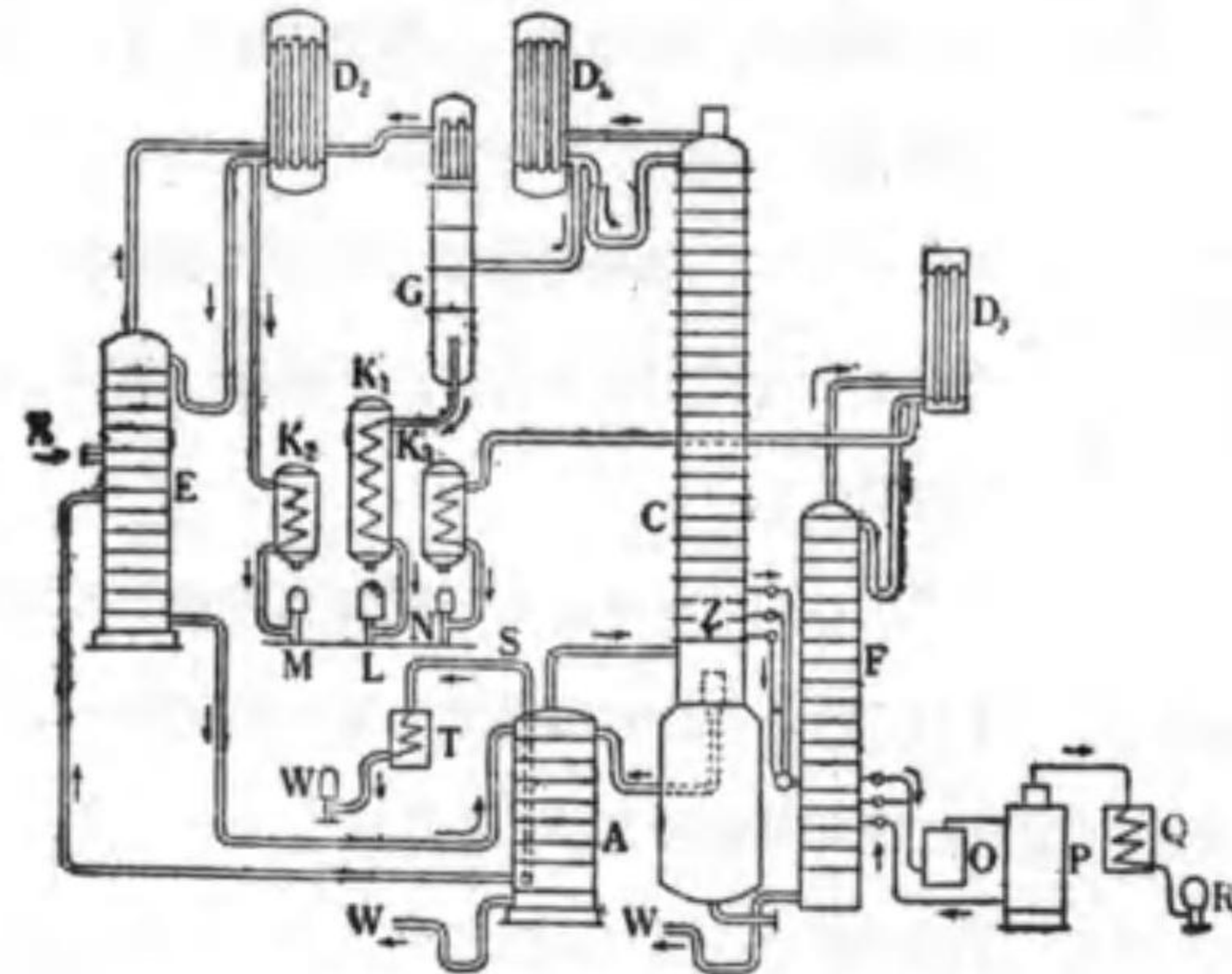


圖45の12 ギョーム蒸溜機

ギョーム式では、粗酒精原液は X から豫備精溜塔 E に入る。酒精原液は 25 容%内外を可とする。E 中で初溜分は分離し、デフレグメーター D₁ に入り、凝縮して冷却器 K₂ に入り、M に集まるが、酒精を含有する分は E に戻る。初溜分を失つた酒精は、蒸溜塔 A に入り、酒精蒸氣は C に入る。S, T, W は試料採集器である。C は精溜塔で酒精蒸氣は上部に集まり D₁ に入り、更に分溜塔 G に入り、初溜分の残分は蒸氣になつて D₂ に入り、酒精は凝縮器 K₁ を経て L に集まる。C 内で分離するフューゼル油は Z に集まり分溜塔 F に入り、フューゼル油は混合器 O、フューゼル油採集器 P 及び冷却器 Q を経て R に集まる。而してフューゼル油以外の溜分は D₂ を経て、冷却器 K₂ を経て N に集まる。

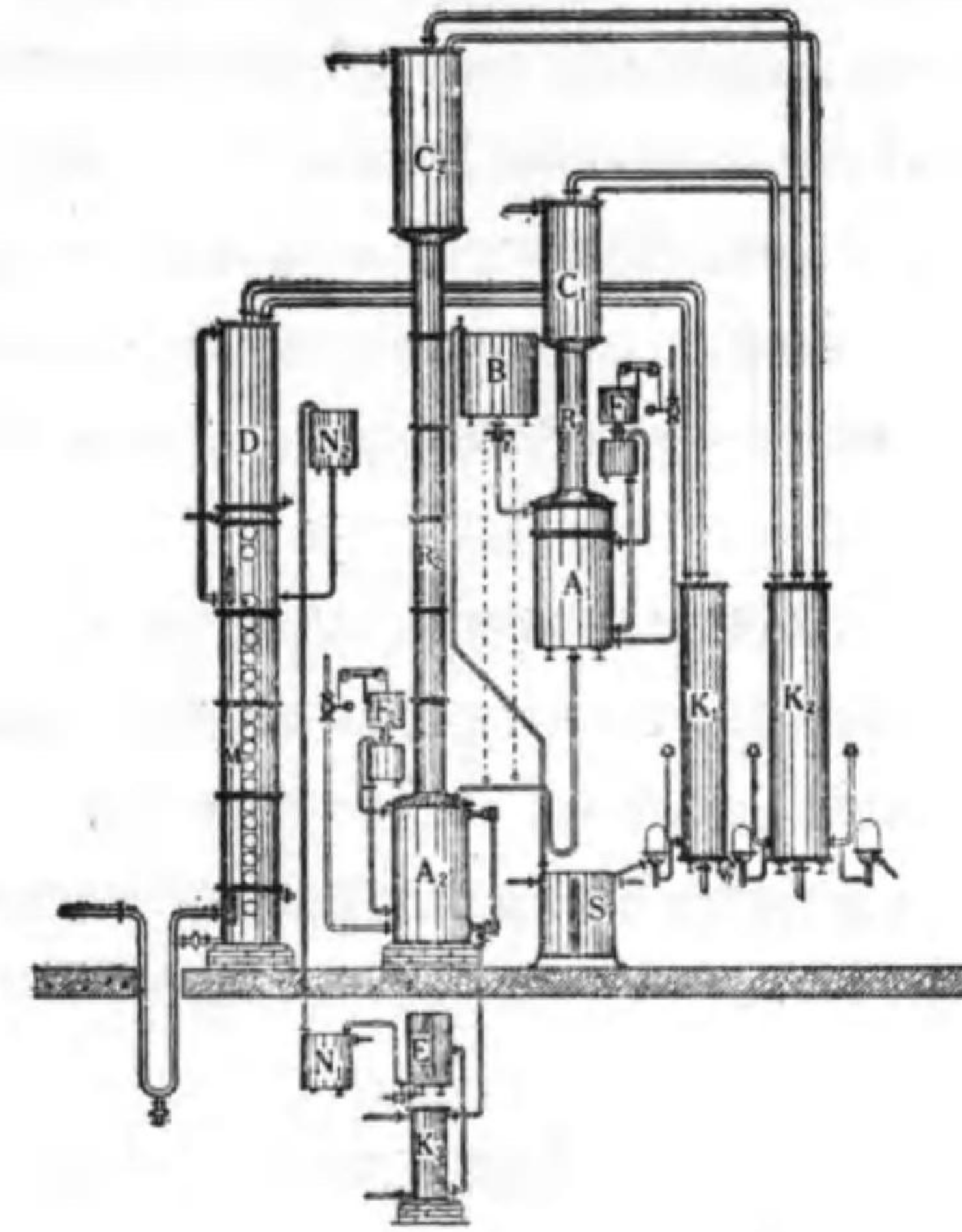


圖45の13 ストラウヒ蒸溜機

次にストラウヒ式は圖45の13の如くである。

本式は醱酵液から直接に精製酒精を作る。醱酵液をデフレグメーター D に、その中央右側の管から送入する。液は冷却作用をなすと共に、自身は温められ、蒸溜塔 M に入る。而してそこで酒精分を除かれた廢液はサイフォンから排棄される。酒精蒸氣はデフレグメーターを上昇し冷却器 K₁ に入り、液化し、冷却される。而して粗酒精は S に流出する。粗酒精の濃度を常に一定ならしめる爲めに、必要に應じ水を加へる。酒精濃度は S の側面にあるアルコールメーターで看察する。S 中の粗酒精はポンプで槽 B に送られる。而して酒精は更に初溜分々別器 A₁ に入り、その初溜分を蒸發で

失ふ。初溜分の蒸気は塔 R_1 、凝縮器 C_1 を経、冷却器 K_2 に入り、冷却され液化し外部に去る。初溜分は 95~96% 濃度で直に用途に向けられる。

初溜分を除かれた A_1 の酒精は酒精分別器 A_2 に入り、蒸発する酒精蒸気は塔 R_2 、凝縮器 C_2 を経て冷却器 K_2 に入り、冷却液化され、純粹酒精として外部に去る。 A_2 で蒸発しない後溜分はフェーゼル油の全部を含有し、冷却器 K_2 に入り、更にフェーゼル油分別槽 E に入る。フェーゼル油は液面に浮ぶ故に除き去る。

フェーゼル油を除いた残部は後溜分槽 N_1 に入り、更にポンプにて、槽 N_2 に送られ、次で蒸溜塔 M に戻り再び蒸発される。蒸溜塔、凝縮器、冷却器には、夫々蒸気冷却水を送入するが、その説明は省略した。

蒸溜装置には多数の種類がある。而して亞硫酸廢液の醱酵液の蒸溜に用ふるものの如きは、多少特種のものである。併しその根本原理は何れも大差はない。

(3) 酒精蒸溜殘渣 酒精蒸溜殘渣は大體に於て、纖維質、蛋白、油脂、灰分等から成る。乾燥物に就て見ると、蛋白は約 20%、油脂 2~10%、灰分 5~10% である。灰分の主成分は磷酸とカリである。殘渣は多く家畜飼料にするが、その際には、石灰分を加へることもよいとされてゐる。

第 4 節 無水酒精

醱酵液を蒸溜して得る酒精は、最高濃度 97.2~97.6 容%で、尙 2.8~2.4% の水分を含有するが、この水分を除去し、無水酒精となすには、單に蒸溜を繰り返へただけでは駄目である。然るに無水酒精、少くとも酒精分 99% 以上の酒精は、最近溶劑、燃料其他に多量に用ひられるので、その製造が重要となるに至つた。

無水酒精の性質は、95%内外の酒精に比すると、著しく異り、例へば、95%酒精はパイロキシリンを溶解せぬが、無水酒精は之を溶解する。又 95%酒精はガソリンに均一に混合せぬ。ベンゾール、エーテル、テトラリンの如き溶解助劑又は均齊劑を加へると初めて均一に混合する。然るに無水酒精は單獨で完全にガソリンと混合する。

無水酒精の製造には、古くは、酒精を生石灰と共に蒸溜する方法が用ひられた。生石灰を袋に入れ、蒸溜釜の中に入れ、蒸溜すると、酒精中の水分は生石灰と結合し、蒸溜して來る酒精は濃厚となる。併し本法はあまり有効ではない。最近醋酸カリウム 70%、醋酸ナトリウム 30% の無水混合物を用ひ、之を無水酒精に溶解し、脱水塔の上から落し、塔下部から酒精蒸気を送り、酒精蒸気中の水分を除く方法が試みられてゐる。之をヒヤーグ Hiag 法と稱する。

併し現今専ら用ひられる方法は、酒精と水との混合物に共沸點化合物を作る第三物質を加へて蒸溜するにある。第三物質としては、ベンゾール、エーテル、トリクロールエチレン(ドラビノール)、四鹽化炭素、ヘキセン等種々あるが、ベンゾールが最も多く用ひられる。その實際法には、ヤング Young、コイツラー Keutzler、其他の方法もあるが、次に米國で成功せるキース Keyes 法(米特許 1.830469)を紹介する。

例へば 95% 酒精にベンゾールを加へて蒸溜すると、沸騰點 65°C の

酒 精	18.5% (重量)
ベンゾール	74.1 %
水	7.4 %

より成る共沸點混合物が出来る。然るに無水酒精の沸點は 78.5°C なので、上記の三成分混合物は、無水酒精より低温で蒸發する。而して之が 95% 酒

精中の水分を持ち去る故に、蒸溜釜の中には無水酒精が残る。

三成分混合物の蒸気は、之を凝縮せしめると、 28°C に於て、次の二層に分れる。

		上層	下層
成分	酒精	11.6% (重量)	51.3% (重量)
	ベンゾール	85.6 %	8.1 %
	水	2.8 %	40.6 %
量		84.7 %	15.3 %

各層は別々の蒸溜塔に送り、夫々の成分に分別し、酒精、ベンゾールを回収する。

キース法の装置は圖45の14の如くである。

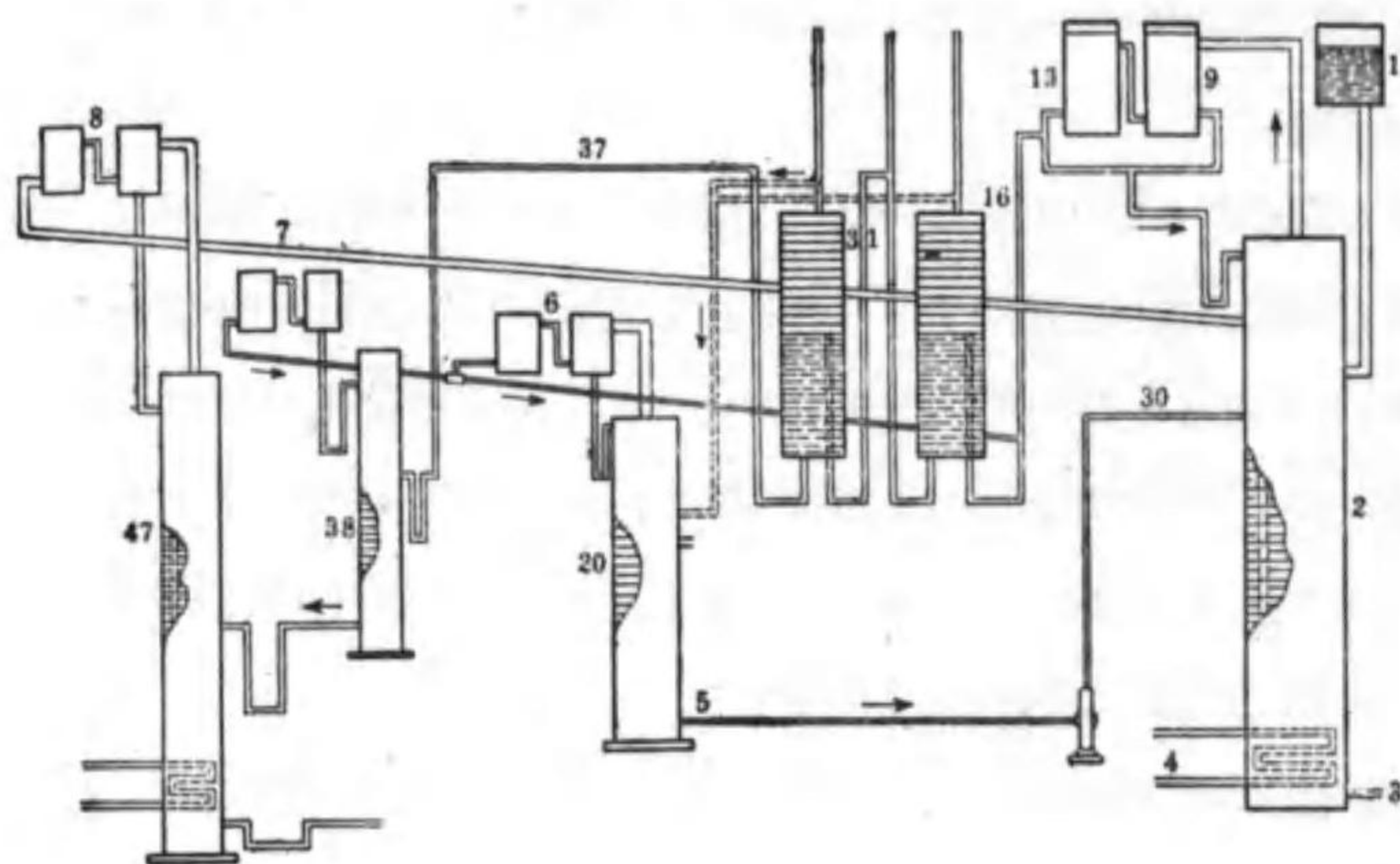


圖 45 の 14 キース式無水酒精製造装置

原料酒精、例へば 95% 酒精は、之をその貯槽 1 から 40 室を有する蒸溜塔 2 の中へ、頂部から 10 番目の室に入れる。ベンゾールは之を送入管 30 から入れる。その量は酒精中の水分の全部と共に、共沸點混合物を作るに必

要な量とする。塔は 4 の蒸気管で熱し、底部の温度を 79°C に保つ。塔内には分溜が起り、下降する液体は、漸次酒精分を増加し、遂に塔底の温度 79°C の處から塔外に出る。依て之を冷却し、無水酒精とする。

三成分混合物は、塔頂から蒸気となつて出る故、之をデフレグメーター 9 に送る。デフレグメーターは 65°C に保ち、蒸気中の過剰の酒精分を凝縮せしめ、この分は蒸溜塔へ戻す。三成分混合物の蒸気は、更に凝縮器 13 に進み、液化し、分離器 16 に入り、そこで 2 層に分れる。上層即ちベンゾール層は、之を塔頂から塔 20 へ送る。塔は蒸気管で熱する。然る時は此處で再び三成分混合物の蒸気が出来て塔外へ去るが、塔内には、その爲めに酒精と水とを奪ひ去られた過剰のベンゾールが残る。依て之を塔底から抜き取りポンプで 30 を経て、蒸溜塔 2 へ戻す。

16 中の下層液は、水分に富むが、之をスクラッパー 31 に送り、これに水を加へる。然る時は再び上下 2 層に分れる。上層は之を塔 20 に送り、ベンゾールを抽出分離し、蒸溜塔 2 に送る。下層は之を管 37 によつて、塔 38 に送り、蒸気管で熱する。こゝでも三成分混合物が蒸發するが、塔には過剰の酒精と水とが残る。之を塔底から約 30% 酒精として抜き取り、蒸溜塔 47 に送り、蒸溜し、95% 酒精となし、デフレグメーター及凝縮器 8 を経て、最初の蒸溜塔 2 に戻す。塔 20 及び 38 で出来る三成分混合物の蒸気は、夫々デフレグメーター凝縮器 6 及び 7 を経て 16 に戻す。

本法によつて得る純酒精は紫外部にベンゾールの吸収帯を與へる程度のベンゾールを含有する。

以上と全く異つた方法に、ルムビータ J. V. Ruymbeke の特許 (米特許 1459699) に係るグリセリン法がある。蒸溜塔にグリセリンを流下し、上昇する酒精水の蒸気と會せしめ、脱水を行ふのである。水を吸収したグリセリ

ンは、著量の酒精を含み、塔底に集まる故、之を第二の精溜塔へ送り、之を流下せしめ、塔底から水蒸氣を吹き上げる。酒精水の蒸氣は塔頂から出る故、之を別の蒸溜塔で濃縮する。グリセリンと水の混合物は、塔底に集まる故、之はグリセリン濃縮塔に送り、グリセリンを回収する。グリセリンの使用量は、95% 酒精を用ひ、98~99% 酒精 1000l を得るのは、1000l を要する。

尙ルムピーク氏其後の研究によると、グリセリンに $ZnCl_2$, $CaCl_2$, K_2CO_3 等を入れると99.8% 酒精を得られる。

第46章 特種醱酵

醱酵には、酒精醱酵で酒精以外の生成物の採取を目的とする場合、又は酒精醱酵以外の醱酵等種々ある。之等の中の重要なもの二、三に就て述べる。

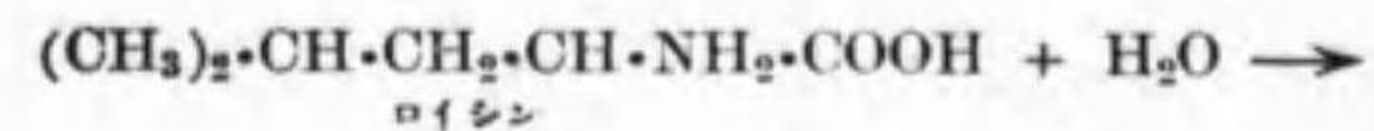
第1節 フェーゼル油

フェーゼル油は、醱酵副生物で、その生成量は、原料によつて異なるが、大體酒精の0.1~0.5% に達する。無色乃至黄褐色を呈し、沸點 80~160°C であるが、多數の化合物から成る。其の一例は次の如くである。

成 分	g/kg	g/kg
	馬鈴薯フェーゼル油	玉蜀黍フェーゼル油
N-プロピルアルコール	68.54	36.90
ブチルアルコール	243.50	157.60
アミルアルコール	687.60	758.50
ヘキシルアルコール	—	1.33
遊離脂肪酸 { 酪 酸 乳 酸 カプロン酸 カプリル酸 カプリン酸等	0.11	1.60
脂 肪 酸 エ ス テ ル	0.20	3.05
テ ル ベ ン	—	0.33
テルペンヒドレート	—	0.48
フルフラール 其他	0.05	0.21

フェーゼル油の主成分のアミルアルコール及びブチルアルコールは、主としてイソ型であるが、そのまゝ又はエステル等として溶剤に使用される。

フェーゼル油は、酒精醱酵中、原料中のアミノ酸が、酵母により、



の如く分解されて生ずる。但しこの分解は、酵母が窒素を要求する爲めに起るものであつて、フューゼル油は副生物と見るべきである。併し何れにしても、フューゼル油を多量に生産せしめるには、原料の蛋白質又はアミノ酸含量の多い事が必要である。従て特に原料に蛋白質を添加して醱酵せしめる事も考へられるが、併しフューゼル油を與へるアミノ酸には種類があるので、何れの蛋白質を加へてもよい譯ではない。之に關しては研究を要する。

併しフューゼル油の主成分であるアミルアルコール及びブチルアルコールは夫々別途の方法で作られ得る。例へばアミルアルコールは適當な觸媒の存在で、水性ガス $\text{H}_2 + \text{CO}$ から合成され、又米國では天然ガス中のペンタンを $100\sim 200^\circ\text{C}$ で鹽化し、次で之を醋酸ソーダの存在で加水分解し、醋酸アミルとして製造される。又ブチルアルコールはバクテリア醱酵及び合成で作られる。

第2節 グリセリン醱酵

酵母による酒精醱酵に於て、糖の2~3%に相當するグリセリンが生成する事は、夙にパスツール Pasteur 氏の發見した所であるが、コンスタイン及びビルデッカー Connstein and Ludecke氏は、1919年糖液にアルカリ又は亞硫酸鹽を加へて醱酵さす時は、グリセリンの生成量を10~12倍に増加し得る事を發見し、之が特許を得てプロトール Protol 法と稱した。

他方にノイベルヒ Neuberg 氏は、常態の醱酵に於ては、中間生成物として一方にアセトアルデヒドが出來、他方に水素が生じ、両者が結合して酒精を作るが、若しメチウムに亞硫酸鹽が存在する時は、アセトアルデヒドは亞硫

酸鹽と結合して添加化合物を作り、從て水素は、糖の最初の分解生成物たるデオキシアセトンと結合して、グリセリンを與へる事を發見した。ノイベルヒ氏はこの理論に基いて實驗を行ひ、10%蔗糖溶液1l(=100g蔗糖)に Na_2SO_3 75g, 100g, 133g を加へ、グリセリン 30~32g, 32~34g, 35g を得た。但し亞硫酸鹽 20~40g を加へた場合には醱酵は60~90時間で終るが、亞硫酸鹽 133g を加へた場合には約35日もかかる。故に實際の場合には、10~12.5%糖液を用ひ、糖100gに對して亞硫酸鹽 20~40g を加ふるを有利とする。この場合の結果を例示すると次の如くである。

糖液濃度 %	Na_2SO_3 添加 量(糖に對する%)	收 率 原料の糖に對する%		
		グリセリン	酒 精	アセトアル デヒド
12.5	20	18~20	32~36	4~5
10.0	40	26~28	20~23	10~12

友田宜孝氏の研究によれば、原料としては澱粉糖化液を使用し得られ、又酵母としては、酒精酵母、清酒酵母等何れも使用し得られる。

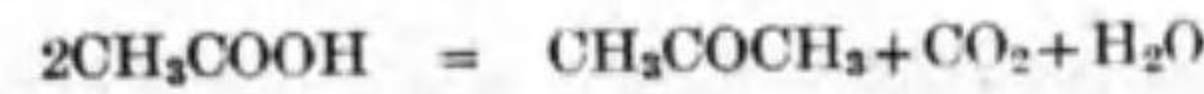
醱酵溶液は蒸溜に附して酒精及びアセトアルデヒドを溜出回収し、その殘液からグリセリンを抽出する。グリセリンの濃度は2.5~4%であるが、これを豫め濃縮し、ボメ25度となすもよい。濃縮するに従つて、亞硫酸ソーダの一部は結晶して分離する故に、これを沈降せしめて濾別する。

グリセリン溶液は、これに最初に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及び CaCl_2 を加へて亞硫酸を CaSO_3 として沈降せしめ、濾別し去り、次で真空蒸溜に附する。蒸溜中に食鹽が沈澱し來る故に、時々これを除き去る。グリセリンはこれを95%のものにする。グリセリンの醱酵製造法は現状に於ては、脂肪油分解によるグリセリン製造法に比して、その生産費が高いので有利とは云へない。但し

第一次世界大戦中に、獨逸では、醱酵法によりダイナマイト・グリセリンの製造を行つたと云はれてゐる。

第3節 アセトン及ブチルアルコール醱酵

アセトン CH_3COCH_3 は溶剤として有機化学工業界に必須のものであつて、その製法には、(1) 醋酸石灰を $430\sim 440^\circ\text{C}$ にて乾溜する方法、(2) 醋酸を觸媒例へば、 CuO 、 ZnO 、 MnO_2 等の存在で加熱分解し



にて得る方法、(3) アセチレンを水蒸氣と共に觸媒例へば $\text{K}_2\text{Th}(\text{CO}_3)_6$ の存在で熱する方法、(4) 澱粉をアセトン・バクテリアにて醱酵せしめ、アセトンと共にブチルアルコール又はブタノールをも作る方法等がある。

以上の中で現今實際に用ひられる方法は(2)(3)及び(4)の方法である。

1. アセトン醱酵微生物

アセトンを生産する微生物は、その數相當に多く、最近には種々のものが分離されてゐる。

1906年にシャルヂンゲル Schardinger 氏は澱粉及び砂糖を醱酵し、酒精、醋酸、蟻酸、アセトン並に炭酸及び水素を作る微生物を分離し、これをバシラス・マセランス *Bacillus macerance* と稱へた。その後 1919年にノースロップ Northrop 氏はバシラス・マセランスに極めて類似したバシラス・アセトエチリカム *Bacillus acetoethylicum* を古馬鈴薯から分離し、之が炭水化物を分解してアセトン、酒精、蟻酸を作る事を認めた。併し現在實用されてゐるものはウィツマン Weizmann 氏が 1915年に土壤及び穀類から分離したバシラス・クロストリチウム・アセトブチリカム *Bacillus clostridium acetobuty-*

licum で澱粉を醱酵して主としてアセトン、ブチルアルコール、水素、炭酸ガスになすものである。本菌は長桿形をなし、長さ $4\sim 6\mu$ 、幅 $1\sim 1.2\mu$ 、メチレン青等では染色され難いが、カルボルフクシンで容易に染色される。本菌は活潑な運動をなし、嫌氣性にして酸素の存在なき雰圍氣にて生育する。好適温度は 37°C である。胞子の形成を行ひ、その際には菌の中央が膨脹して透明となる。胞子の大きさは $1.2\sim 1.5\mu$ である。

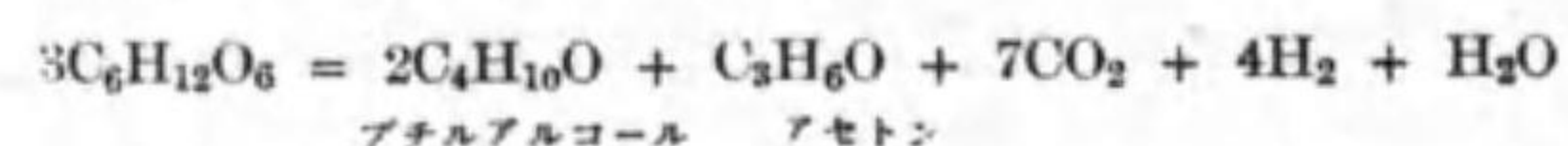
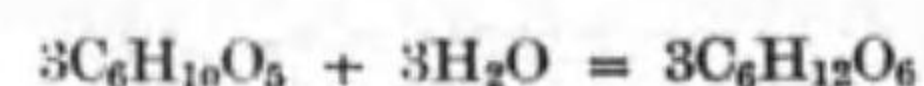
本菌は玉蜀黍其他の穀類の表面に見出されるが、之を分離するには、ウィツマン氏の方法がある。殺菌せる玉蜀黍で醱を作り、これに玉蜀黍粉を入れ、 $35\sim 37^\circ\text{C}$ で $4\sim 5$ 日間培養し、多數の培養を作る。而してその中で最も旺盛な醱酵をなし、ブチルアルコールの香の最も強い培養を取り、 $1\sim 2$ 分間 $90\sim 100^\circ\text{C}$ に熱し、これを殺菌した玉蜀黍に植菌し、第二の培養を作る。次で第二の培養を $1\sim 2$ 分間 $90\sim 100^\circ\text{C}$ に熱し、前同様にして、第三の培養を作り、追て斯くの如き操作を繰返へし、最後の培養を豫め $2\sim 3$ 氣壓にて $130\sim 140^\circ\text{C}$ に $3\sim 4$ 時間熱して殺菌した玉蜀黍又は澱粉質に加へ、醱酵を行はしめる。但し玉蜀黍は 15 倍の水に混じて用ふる。醱酵は $5\sim 10$ 時間で開始し、 $35\sim 36^\circ\text{C}$ にて 48 時間後に殆ど完結する。この方法は極めて煩雜だが、六所文三氏の報ずる所によれば、十數回の操作で相當強力な培養が得られる。

2. アセトン及ブチルアルコール醱酵機構

前記の如くして得るアセトンバクテリアは澱粉及び或種糖類を分解して、ブチルアルコール、アセトン、水素及び炭酸を生成するが、その量比は次表の如くである。

	実験結果	計算結果
アセトン	10.77	11.9
N・ブチルアルコール	25.07	31.0
CO ₂	62.61	63.0
H ₂	1.60	1.8
酸	1.80	—

従つて反応は次式で示される。



但し澱粉は一旦葡萄糖を作り、次でアセトン酸酵する。

併し糖からブチルアルコール、アセトンが出来る中間に、何等かの中間生成物が出来ると考へられるが、ライリー Reilly 氏は、その中間物は醋酸とブチル酸とであるとした。酸の量は酸酵後 13 時間内外で最大に達し、次で減少し、遂に最少價となつて恒量に達するが、醋酸の量は常にブチル酸よりも多い。而してアセトン及びブチルアルコールは夫々醋酸及びブチル酸の還元によつて生成するものとした。他方にガスの發生は酸の生成量が最小に達した時期に於て最大となる。

併しアセトン及びブチルアルコール生成の機構は酒精酸酵の場合よりも複雑してゐる。之に關しては諸説があるがこゝでは略する。

3. 酸 酵

アセトン・ブチルアルコール酸酵は大略次の如く行はれる。馬鈴薯、甘藷等の澱粉質及糖蜜は、窒素源に乏しい故、窒素に富む他の原料を添加するを可とする。米國では玉蜀黍を用ふるが、本邦では碎米、高粱等が最も有力の原

料である。原料は細粉し、浸水して充分に水分を吸収せしめ、水を加へて約 13~16% 濃度とし、加壓罐に入れ、1.5 氣壓(約 125°C)の壓力で約 6 時間煮沸し、澱粉の糊化と殺菌とを完全に行ひ、次で同壓力の下で、篩を通し、酸酵槽に排出する。

酸酵槽の酸酵原液は之を冷却蛇管により急激に冷却する。原料の殺菌は充分に行ひ得るが、酸酵槽の殺菌は、之を完全に行ふ事困難なれば、有害菌の繁殖に好適な温度を一刻も早く通過し冷却せしめる。酸酵槽は耐酸性たるを要しコンクリート、鐵等で作られる。

酸酵槽で冷却した液に菌種を加へる。培養せる菌を 5% 濃度の酸酵原液に加へ、充分に繁殖せしめ、これを酸酵原液に對し 4% 量添加する。酸酵は 39~40°C で行ふ。この温度は好適温度よりやや高い觀があるが、有害菌の繁殖を防止するには有効である。酸酵中に生ずるガスは、槽の蓋にあるガス排出管を経てガス溜に入る。酸酵は約 30 時間で終り、ガスの發生止むと共に、残渣は槽底に沈む。

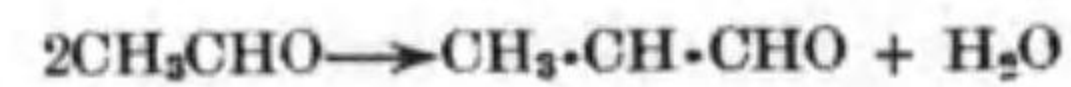
アセトン及びブチルアルコールの生成率は玉蜀黍の約 6.5%、米の約 7.0% であるが、酸酵液中に於ける各々の含量は、アセトン 0.5~0.6%、ブチルアルコール 1.1~1.2% である。尙この外に少量の有機酸も存在し、又液はガスで飽和されてゐる。酸酵液は蒸溜に附する。蒸溜器としては連続式を用ひその頂部から酸酵液を流下し、下部から蒸氣を送入する。溜出蒸氣はこれを銅製の分割蒸溜塔へ送る。アセトン蒸氣は分割蒸溜塔から出て精溜塔へ導かれる。その中の沸點の高い成分は、凝縮して分割蒸溜塔に戻り、アセトンは精溜塔を出で凝縮器に入り凝縮する。ブチルアルコールは水と共に共沸點混合物を作り、分割蒸溜塔の中部から流出して冷却器に入り、次で分離器に入る。アルコール分に富む部分は上層となり、水に富む部分は下層となつて二

層に分れる故、下層は再び蒸溜塔に戻し、上層はこれに食鹽を飽和し、90% アルコールを分別する。アセトンは次で更に精溜に附して精製する。

醱酵残渣は蛋白質、纖維質等から成り家畜の餌料に適する。加壓濾過し更に加熱乾燥し、水分 12% 以下とすれば貯蔵に耐へる。

醱酵中に水素と炭酸ガスとが発生するが、醱酵の初期には、水素の量多く、醱酵 12 時間の後には、反対に炭酸の量大となる。兩ガスは同時に発生するのであるが、炭酸は水素に比して 50 倍量も水に溶解するので、最初に発生する分は水に溶解するのである。ガスは CO_2 60% H_2 40% より成り、之から水素を分別する。

尙上記のブチルアルコールは正ブチルアルコールであるが、この物は合成でも出来る。アセチレンからアセトアルデヒドを作り、それからアルドールを経るか、又は直接に



にてクロトンアルデヒドを作り、之をニッケル觸媒で還元し、ブチルアルコールとする。



圖 46 の 1 ブチル・アルコール醱酵槽(50000ガロン)
(アメリカにて使用)

第 47 章 醤油、味噌及酢

第 1 節 醬 油

1. 總 説

醤油は東洋、殊に日本及び支那で、古來調味料として使用され來つたもので、一般に、蒸煮大豆と炒熟小麦とから麴を作り、之に食鹽水を加へて醱酵せしめ、壓搾して液を採取し、之に火入れを行つて作られる。

醤油は、その製法比較的簡單なので、古來、家庭的に造られてゐたが、近年、工業組織の下で、大量的に生産せられるに至り、關東の野田、銚子、關西の小豆島等に、機械化された大規模の製造工場が營まれてゐる。

醤油の製造高は 1 ケ年約 400 萬石以上で、最近には海外輸出を見るに至つた。併し歐米人は醤油の臭を穢臭いと云つて嫌ふそうであるが、この臭を改良する事は、醤油を世界的商品とする上には必要であらうと考へられる。

2. 製 造

(1) 原料 醤油の原料は、大豆、小麦、食鹽、水及び麴、酵母である。勿論製造者によつては、他の穀類を混用したり、又大豆の代りに大豆粕などを用ふる。

(a) 大豆 大豆に就ては、既に油脂篇で述べたが、その成分%は大體

水分	蛋白質	油脂	炭水化物 (纖維素を除く)	纖維	灰分
12~15	38~40	15~18	15~20	5~7	4~6

の如くである。

大豆は勿論そのままで食用に供せられるが、之から大豆油を採取すれば、他方に、蛋白質、炭水化物等より成る大豆粕が得られる。

大豆蛋白に関しては古くはオスボーン Osborne 氏の研究があり、近年に至つては増野實氏其他邦人の研究がある。オスボーン氏によると大豆蛋白は、レグメリン、プロテオース等をも含むが、大部分グロブリンの一種のグリシニンから出来てゐて、その元素組成及アミノ酸組成は次の如くである。

元素組成	{ C 52.12 % H 6.93 " N 17.53 " S 0.79 " O 22.62 "	アミノ酸	{ グリコロール 0.97 % バリン 0.68 " ロイシン 8.45 " プロリン 3.78 " フェニル・アラニン 3.83 " アスパラギン酸 3.86 " グルタミン酸 19.46 " チロシン 1.86 " アルギニン 5.12 " ヒスチジン 1.39 " リジン 2.71 "
------	---	------	--

グルタミン酸は味の素の成分であるが、之に富む點は注目に値する。

グリシニンは、食鹽水に溶解し易く、この性質は、醤油製造上有利な點であるが、醸造中加水分解し、上記の如きアミノ酸となり、醤油の風味、色澤の原因となるのである。

炭水化物の成分は、湯川氏の研究によると、次の如くである。

蔗糖	27.20 %
ガラクトサン	21.30 "
アラバン	17.53 "
スタキオース	16.22 "
纖維質	17.76 "

醤油製造中、蔗糖は酵母で醗酵されるが、其他の成分は一般に醗酵されないと考へられてゐる。蔗糖以外の炭水化物が、醤油に對し如何なる關係を持つか明らかでないが、黒野勘六氏によるとペントースが有要とされてゐる。

大豆油は、主としてオレイン、リノレンから成るが、その一部は醤油醸造の間に分解して、脂肪酸とグリセリンとなる。大豆油の分解で出来る脂肪酸はアルコールと共にエステルを作つて、風味を與へるとの説もあるが、未だ明らかでない。併し近年脱脂大豆、即ち大豆粕を用ひて醤油が作られてゐるが、風味に於て大差がないやうである。

灰分は主として磷酸カリウム及ナトリウムで、醗酵に際して酵母の培養となり、多少なりとも、メヂウムの P_H の調節に役立つ。

(b) 小麦 小麦は大體次の成分 % からなる。(第 39 章参照)

炭水化物				蛋白質	油脂	灰分
糖	澱粉	纖維	ペントザン			
5~6	66~67	2~3	7~8	12~18	2~3	1~2

小麦は醤油に對しては主として炭水化物を供給する役目をなすものであるが、併し、その蛋白も役立つのである。

小麦蛋白は麩素(グルテン)と稱し、大部分グリアチン及びグルテニンから成るが、両者は大略次のアミノ酸から成る。

	グリアチン	グルテニン
アンモニア	4.10 %	2.64 %
ヒスチジン	1.20 "	1.56 "
アルギニン	2.75 "	4.54 "
リシン	—	2.00 "
チロシン	2.10 "	2.75 "
グルタミン	18.54 "	9.00 "

(c) 食鹽 食鹽は鹹味を興へると共に醬油に防腐性を興へる。三等鹽で充分である。

(d) 水 水はビール、清酒の場合程嚴重に考慮されてゐない。一般飲料水ならば充分である。

麴及び酵母に就ては次に述べる。

(2) 麴製造 醬油製造の第一工程は麴の製造である。大豆は之を精選して洗滌した上、水を加へて箕の上底を有する釜又は加壓罐の中で蒸煮する。小麦は之を精選した上、開放釜又は回轉圓筒罐に入れ、外部から熱して炒熱し、次でローラー・ミルで粉碎する。大豆の成分は膨潤軟化し、一部は加水分解する。小麦は膨脹破裂し、澱粉は糊化し、更にカラメル化し、醬油の色と香味との原因を作る。

炒熱小麦粉を冷却し、30°Cとなし、これに麴菌種を混合し、充分に攪拌し、次で大豆を混合し、麴室に入れ、麴菌を繁殖せしめ、之を種麴とする。

次で大豆を冷却して 35~40°Cとなし、之に種麴と炒熱小麦粉との混合物を撒布して混合する。混合物を麴釜に盛り、麴室に入れて 28°Cで麴菌を繁殖せしめる。大體三晝夜で麴菌は分生胞子を作り、充分に發育する。

麴菌としては菌絲比較的短かく、諸味の溶解を良くし、搾取率を大とし、酵素作用強く、熟成早く、香氣を興へるものが良いが、この種のもは、醸造試験場で供給してゐる。

(3) 諸味製造 麴は之を食鹽水と混合する。原料の配合比には、種々あるが、一例によると、大豆 900 l, 小麦 900 l, 食鹽 570 kg, 水 1800 l を杉材又はコンクリート製の槽に入れて混合する。最初 10°C内外の温度とし、適當に攪拌を行ひつゝ、醱酵せしめ、次で熟成を行はしめる。普通に 1ヶ年以上を要するが、その間に、麴菌及び自然に混入して來るチゴサ、カロミセス

屬のマヨール、ソーヤ、ヤボニカス、ザルサス、ミコデルマ屬、トルラ屬、ビヒア屬、ウィリア屬等の酵母及び乳酸菌、醋酸菌等のバクテリアが繁殖し、澱粉の糖化、蛋白質、脂肪等の加水分解、アルコール醱酵、酸醱酵、合成作用等が起り、醬油が生成される。合成作用としては、脂肪酸とアルコールとからのエステル合成、糖類とアミノ酸とからのメラニン色素の合成等が主なものである。かくして得るものを諸味と稱する。

(4) 醬油 醱酵及び熟成を終つた諸味は、之を布袋に入れ、その多數を一種の槽（フネ）に積み重さね、槓杆、螺旋又は水壓によつて壓搾し、溶液を搾取する。諸味の約 80% を得られるが、之が醬油である。

次で醬油は之を直火、湯煎又は蒸氣管により、60~70°Cに熱し、火入れを行ひ、微生物及び酵素を絶滅し、貯藏耐久性となし、香味を充實し、濁濁物を沈降せしめ、美しい光澤を出させる。沈降物は之を除去し、醬油を清澄する。

醬油の成分は一例を示すと次の如くである。

エキス	39~43	%
食鹽	16~20	"
糖分	3~6	"
全窒素	1.3~1.6	"
蛋白質窒素	0.9~1.4	"
非蛋白質窒素	1.3~1.5	"
アミノ酸	1.6~2.4	"
全酸	0.8~1.1	"
揮發油	0.05~0.10	"

醬油は調味料ではあるが、相當の營養價もある譯である。

3. 化學醬油

醬油の製造に於て、大豆及び小麦の一部又は全部を、アミノ酸、糖類等で代用し、醸造期間を短縮し、製造費を低下すると共に、出来得れば之によつて品質の改良を計らうとする方法がある。これによつて得る醬油を化學醬油と稱してゐる。

化學醬油の製造には、多數の特許、考案、研究があるが、その中で、脱脂大豆を原料とし、之を濃度 10~20% 鹽酸の 2 倍量で、常壓乃至 2 氣壓の下で、8~12 時間煮沸し、蛋白を分解してアミノ酸となし、次で炭酸ソーダで鹽酸を中和して得るアミノ酸液を大豆の代用として使用する方法や、上記の鹽酸で分解して得たアミノ酸液に澱粉を加へ 80°C で糖化を行ひ、含糖アミノ酸液として用ふる方法などが行はれてゐる。更に糖原料としては糖蜜なども考へられる。

第 2 節 味 噌

味噌は、文徳天皇の御代に支那から傳來し、爾來本邦の嗜好に適し、日常の食品調味料となつたもので、その年産額は 4 億貫、3 億圓に達する。

味噌には多數の種類があるが、代表的のものには、(1) 大豆、米、食鹽を原料とするもの、(2) 大豆、大麥（又は裸麥）、食鹽を原料とするもの、(3) 大豆、食鹽を原料とするものがある。(1) に屬するものには、江戸味噌、仙臺味噌、信州味噌、白味噌等があり、(2) に屬するものには、田舎味噌、麥味噌があり、(3) に屬するものには、溜味噌、八丁味噌がある。之等の味噌の原料配合は、夫々異なるが、次に二、三の配合比(容積比)を例示する。

	江戸味噌	白味噌	麥味噌	溜味噌
大豆	1	1	1	1
米	0.8~1	1~2	—	—
大麥	—	—	1~1.2	—
食鹽	0.25~0.35	0.3~0.35	0.45~0.60	0.2~0.4
水	0.1	0.1	0.2	1

米又は麥を蒸煮し、之に麹菌を繁殖せしめて麴を製し、麴と蒸煮せる大豆とを混合し、食鹽水を加へて醱酵せしめる。短きは 10~30 日、長きは 1~12 月間を要する。その間に澱粉は糖化し、蛋白質は分解するが、尙酵母による酒精醱酵、バクテリアによる酸醱酵も起る。之等醱酵の程度によつても味噌の甘味、辛味が異つて來る。

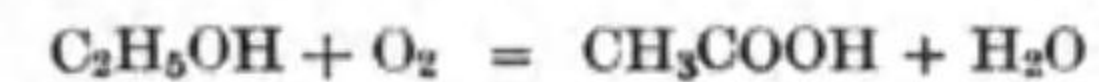
味噌の成分は、大體、蛋白質 10~20%、脂肪 4~10%、含水炭素 15~20%、灰分 10~15% である。栄養分に富んでゐるが、併し大豆中のビタミン B やシスチンが、蒸煮によつて失はれるのは遺憾である。

第 3 節 酢

酢又は食酢は、我國では平安朝時代から作られてゐたが、現在その製法には醸造法と合成法とある。

醸造法は酒粕、變敗酒、米と麴との混合物等を原料とするか、或は酒粕、糖蜜等を加へた酒精を原料とし、醋酸菌により、アルコールの醋酸醱酵を行はしめるにある。

醋酸菌は、桿菌科に屬する好氣性菌で、大體 30°C を好適温度とする。その醋酸醱酵の化學機構に就ては、諸説があるが、結局は



で示される。

食酢は普通に 3.5~4% 醋酸を含有するが、その香味は原料によつて優劣がある。米麴酢は味最も良く、粕酢は之に次で良い。

合成法は、稀醋酸水に醸造酢を混合するか、又は飴、砂糖、味淋、食鹽、アミノ酸、乳酸、エステル等を加へ、香味を與へるものであつて、醸造酢に比すると、安價ではあるが、品位は劣つてゐる。

尙西洋酢と稱するものがあるが、葡萄酒、林檎酒、麥酒、蜂蜜等を原料としたものである。

第 48 章 コールターール

第 1 節 總 說

1681 年、ドイツのベッヘル Becher 氏が、石炭を加熱して發生するガスからコールターールを凝縮採取し、その後、18 世紀に入り、多數の人々が、石炭乾溜によつて、コールターールを初めコークス、揮發油の採取を試みたが、何れも工業的には成功するに至らなかつた。然るに 1792 年に、英人ムルドック Murdoch 氏が、石炭ガス製造を創始するや、多量のコールターールが副生し、今度は却てその利用を考へる必要に迫られたが、1846 年に、獨人ブレンネル Brønner 氏は、コールターールを蒸溜して、しみぬき油、木材の防腐劑等を作つた。かくしてコールターールは、漸くその利用の途を見出されるに至つたが、19 世紀に入り、合成染料が工業化されるや、その原料として極めて重要なものとなり、更に近年に至りては、爆藥、醫藥、燃料等の原料として必要缺く可らざるものとなるに至つた。

本邦では、明治 5 年、横濱でガス製造が行はれ、コールターールの生産を見るに至つたが、最初は空しく放棄された。その後、東京ガス會社が創立され、コールターールの利用が試みられたが、未だ之を分溜し、各成分を有利に利用するまでには至らなかつた。コールターール工業が實施されるに至つたのは、八幡製鐵所のコークス製造が開始されてからで、之を蒸溜して、各成分に分溜する事が初められたのである。そしてその後、染料工業の發展に伴つてコールターール工業は漸く盛大となり、現在では、極めて重要なものとなるに至つた。

各国のコールタール生産高を見ると次の如くである。

	1934年(t)
ドイツ	1,903,000
イギリス	1,607,000
アメリカ	1,550,000
ソ 聯	1,000,000
フランス	672,000

第2節 コールタールの生成とその成分

コールタールは褐黒色の油状物質で、特有の臭氣を有し、比重は 1.05~1.25 である。多くは 0.5~1% のアンモニアを含む水分 3~5% と、遊離炭素又は之に近い高分子炭素化合物 3~6% とを含有する。その生成量は石炭の種類、乾溜条件等で異なるが、大體石炭の 8~5% である。

コールタールは無数の有機化合物から成るが、その主要な成分は次の如くである。

(1) 炭化水素類 (a) 脂肪族炭化水素としてペンタン C_5H_{12} 、ヘキサン C_6H_{14} 、ヘキセン C_6H_{12} 、ヘプタン C_7H_{16} 、オクタン C_8H_{18} 。(b) 芳香族炭化水素としてベンゼン C_6H_6 、トルオール $C_6H_5CH_3$ 、キシロール $C_6H_4(CH_3)_2$ 、スチロール $C_6H_5CH=CH_2$ 、エチルトルオール $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$ 、ナフタリン $C_{10}H_8$ 、メチルナフタリン $C_{10}H_7CH_3$ 、フェナンスレン $C_{14}H_{10}$ 、アンスラセン $C_{14}H_{10}$ 、ビレン $C_{16}H_{10}$ 。(c) チクロペンタチエン環式炭化水素として、インデン C_9H_8 、アセナフテン $C_{12}H_{10}$

(2) フェノール類 フェノール C_6H_5OH 、クレゾール $C_6H_4(CH_3)OH$ 、ナフトール $C_{10}H_7OH$

(3) 鹽基類 アニリン $C_6H_5NH_2$ 、ピリジン C_5H_5N 、ピコリン C_8H_7N

(CH_3)、キノリン C_9H_7N 、アクリジン $C_{13}H_9N$ 、ピロール C_4H_5N

(4) 雜類 クマロン C_8H_8O 、チフェレン・オキシド $C_{12}H_8O$ 、アセトン CH_3COCH_3 、チオフェン C_4H_4S

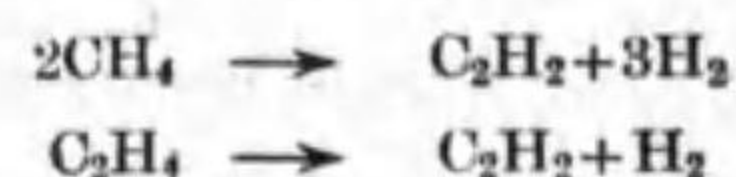
尚以上の外に多数の化合物が含有されてゐる。併し最も重要なものゝ含量を見ると次の如くである。

	コールタールに対する%
ベンゼン及び低級同族體(輕質ベンゼン)	0.1~0.5
ベンゼン高級同族體(ソルベント・ナフサ)	0.5~1.0
フェノール	0.2~1.0
クレゾール	0.5~1.5
ナフタリン	4~7
アンスラセン	0.3~0.5
ピリジン、キノリン	0.25
重油	20~30
ピッチ	50~60

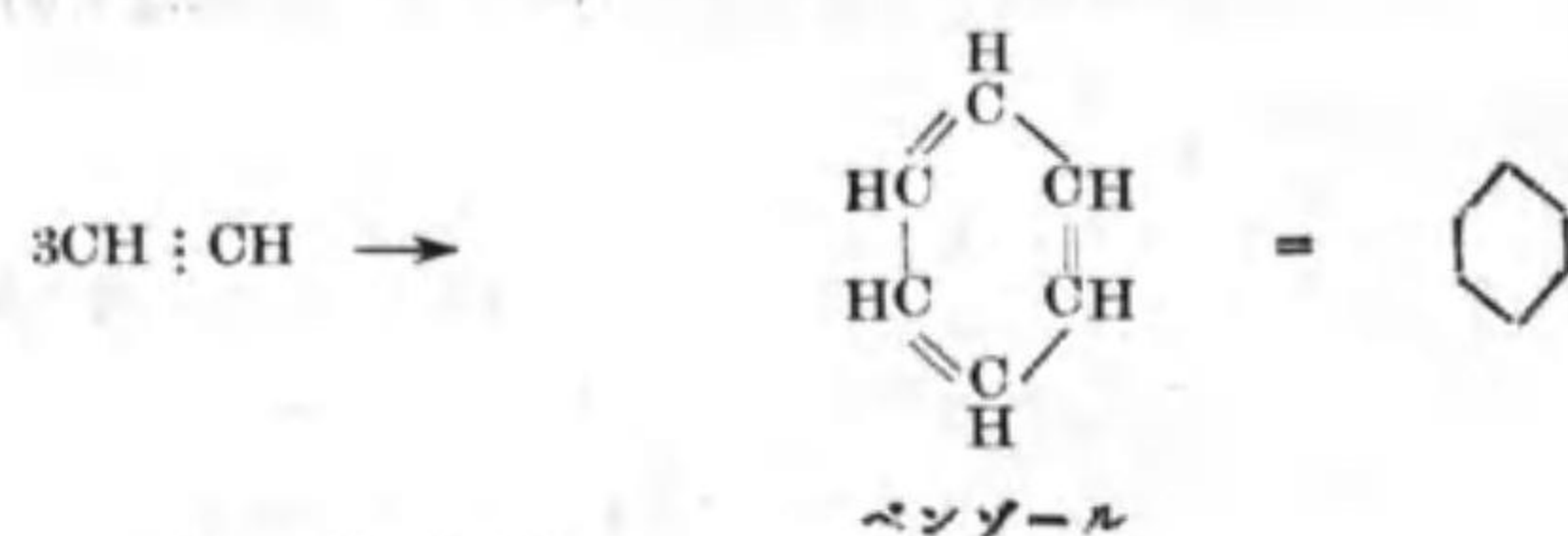
之等諸成分の生成、或は一般にコールタールの生成理論に就ては、未だ不明の點が多いが、大體次の如く考へられてゐる。石炭乾溜に於て、600°C 以下の低温で生ずるコールタールは、芳香族を含有しないで、主としてパラフィン系 C_nH_{2n+2} 、オレフィン系 C_nH_{2n} 等の脂肪族炭化水素から成り、之等は石炭の第一次熱分解生成物と考へられてゐる。

然るに乾溜温度が 600°C 以上となり、殊に普通の石炭ガス又はコークス製造に於けるが如く 1000°C 以上となると、第一次熱分解生成物が、更に高温反應を起し、第二次第三次の生成物を與へる。ベンゼン、ナフタリン、アンスラセン等の芳香族炭化水素は、最初から石炭中に存在せずして、乾溜中に第二次第三次生成物として生成されるものと考へられる。

例へば第一次生成物のメタン CH_4 、エチレン C_2H_4 が熱分解すると、

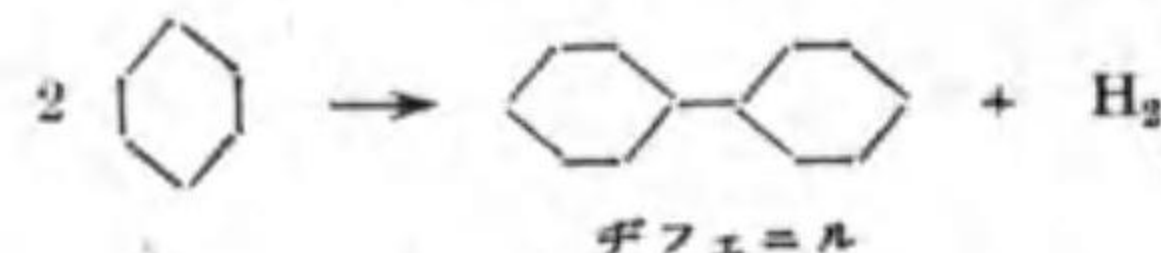


の如くアセチレン C_2H_2 が出来、次で之が重合し、

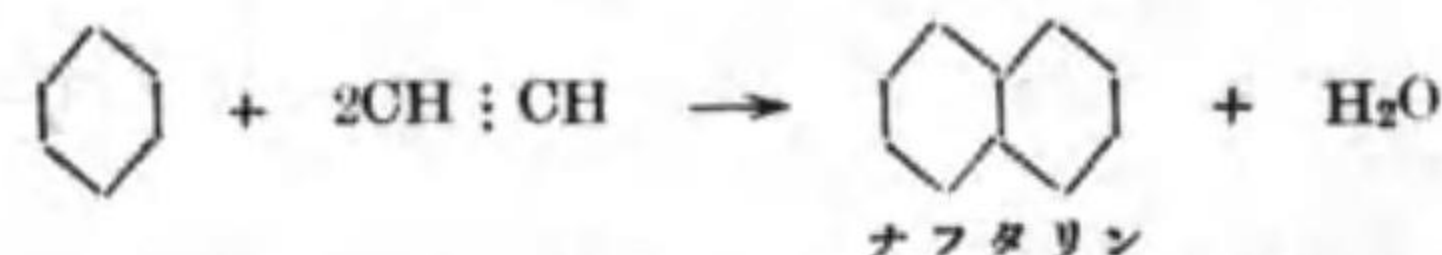


の如くベンゾールが出来る。

次でベンゾールは重合して、次の如くチフェニルを作る、



又アセチレンと結合し、次の如くナフタリンを作る。



尚同様の機構で、アンスラセン、フェナンスレン其他が出来る。

第3節 コールタール蒸溜

(1) 分割蒸溜 コールタールの中の有要成分を分別採取するには、蒸溜法による。即ち各成分の沸点の差を利用して大體次の如く分割蒸溜を行ふ。

	沸点 °C	比重	収 量 %	
			ガス・タール	コークス・タール
水	—	—	3~5	3~5
軽油	~180	0.910~0.960	4~6	1~12
中油	180~250	1.00~1.03	6~12	6~12
重油	250~300	1.04~1.10	6~10	8~12

アンスラセン油	300~360	1.10~1.14	10~16	18~25
ピツチ	—	1.2~1.4	50~65	50~60

各溜分は、更に分溜に附して分別し、之に化学的處理を施し、有要成分を採取する。

(2) 脱水 コールタールは水分を含む故、之をそのまま蒸溜すると、甚しく泡起し、時には爆発を起す事さへある。依て先づ脱水を行ひ、然る後蒸溜するを安全とする。併しコールタールは之を單に静置したのみでは脱水し難いので、一種の蒸溜に附して脱水する。種々の装置があるが、リスプレー (Rispler) の方法が代表的である。

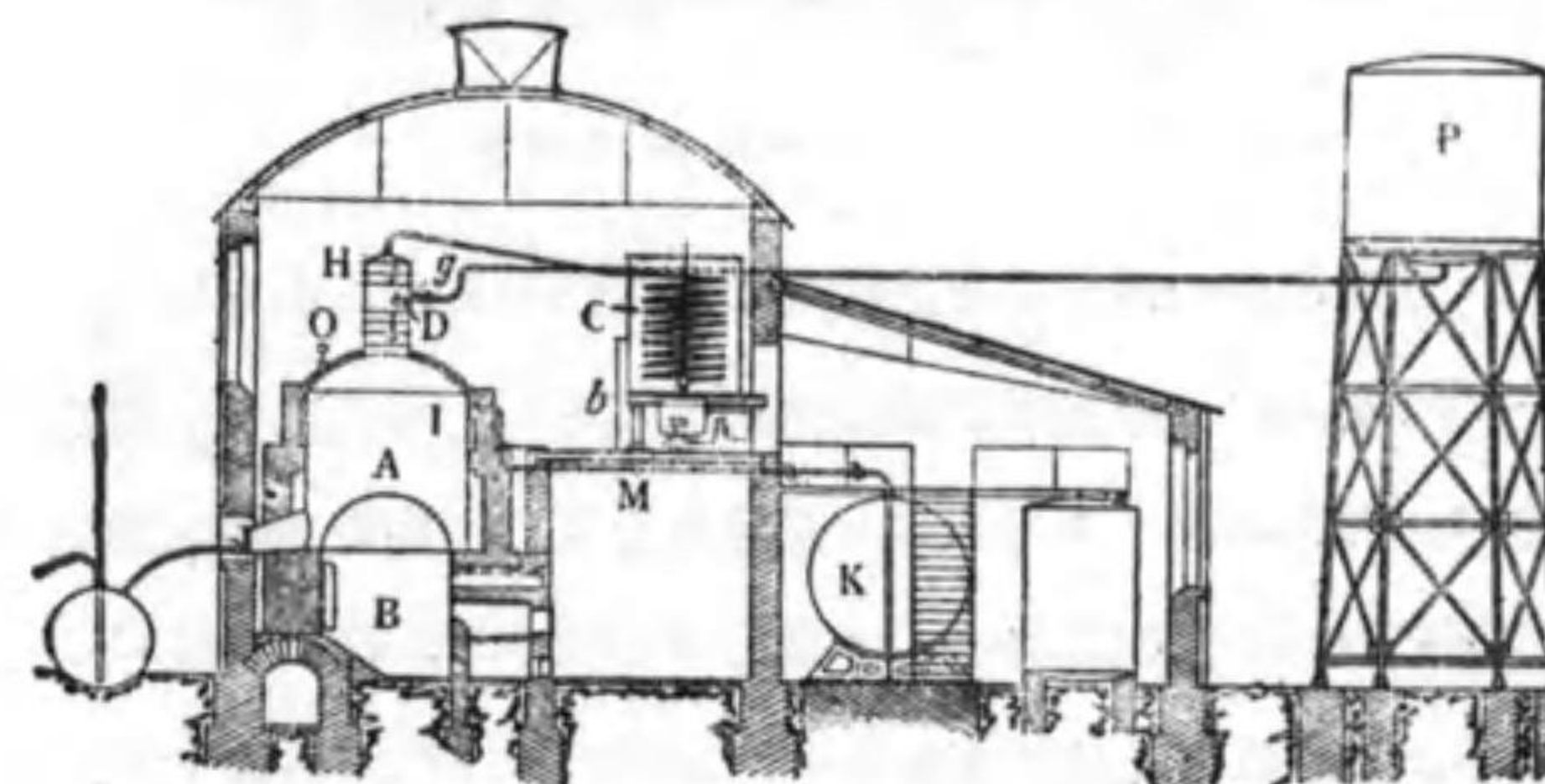


圖 48の1 タール脱水装置

脱水レトルト A にコールタールを入れ、之を火床 B にて熱し、 200°C まで上昇せしめる。然る時はタール中の水分は蒸気となつて、軽油分蒸気を伴ひ、蒸溜塔 H を上昇し、冷却器 C に入り、凝縮し、M に集まる。A 中のタールが脱水し盡された時、P 槽中に貯蔵する粗タールを導管によつて、蒸溜塔の中部 D へ送り込む。蒸溜塔内部には有孔棚があつて、粗タールは之を流下する間に脱水せられる。A に溜る脱水タールは I から槽 K に溢流する。而してそれ以後作業は連続式に行はれる。

(3) 蒸溜 脱水せるタールは次で蒸溜に附する。蒸溜装置としては、不連続式のものゝ慣用されてゐるが、その最も普通のものゝ圖 48 の 2 の如くである。

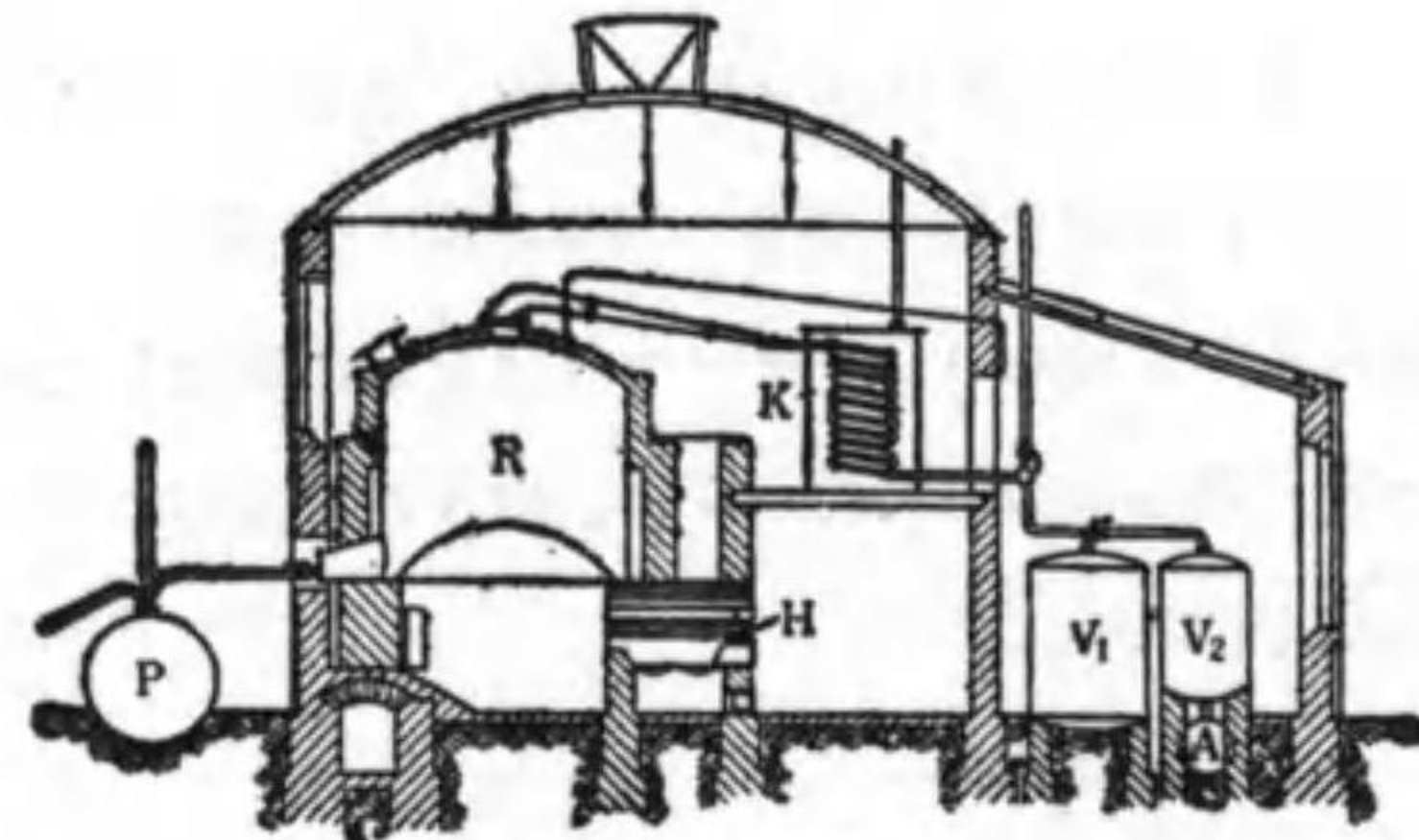


圖 48 の 2 タール蒸溜装置

蒸溜罐 R は鑄鐵製の圓蓋部と鍛鐵製の圓筒部及底部とから成り、普通はタール 15~30 t を入れ、直徑及び高さ共に 2.75~3.25 m である。圓蓋部は、中央に排氣口、側方にタール送入口、掃除口を有し、尙安全瓣、溫度計、水蒸氣吹込口等を供へ、又底部にピッチ排出口を有する。排出口はピッチ槽に連絡してゐる。加熱は多くは石炭により、之を火床 H で燃焼する。溜出物は冷却器 K で液化され、溜分に應じて、夫々受器 V₁, V₂ 等に收められる。冷却器は低沸點部に対しては水冷し、高沸點部に対しては、ナフタリン、アンソラセン等の析出を防ぐため蒸氣加温する。

コールタールの蒸溜に就ては、最近種々の研究が行はれてゐる。蒸溜の溫度が高く、時間が長いと、ガスの發生が増加し、ピッチの融點が高まり、遊離炭素の生成が起り、油分の收量が減ずる。依て蒸溜の溫度を低くし、時間を短かくし、タールと加熱面との接觸を少なくする爲めに、罐内を減壓にしたり、蒸氣又は不關性ガスで攪拌したり、或は管式蒸溜罐を用ひたりする方法

が試みられてゐる。減壓蒸溜及びガス送入の效果は次の如くである。

常壓及び減壓蒸溜比較

蒸溜法	溫度 °C	收 量 %		
		油	ピッチ	遊離炭素
常 壓	413	40.1	57.8	40.7
減 壓	330	56.6	42.5	28.8

ガス吹込蒸溜法

蒸 溜 法	溫度°C	收 量 %			
		ピッチ 收量	ピッチ 熔點°C	油	遊離炭素
常 壓	413	57.8	138	40.1	40.7
CO ₂ ガス吹込 1 分間タール 1 ガロンに 0.33 ft ³	358	46.9	277	52.6	29.0
N ₂ ガス吹込 1 分間タール 1 ガロンに 0.40 ft ³	331	46.4	—	52.0	27.2

ガス送入の簡單な一例に於ては空氣を使用する。空氣を吹き入れると酸素は直に吸收消費され、窒素だけが残つて不關性ガスとなる。

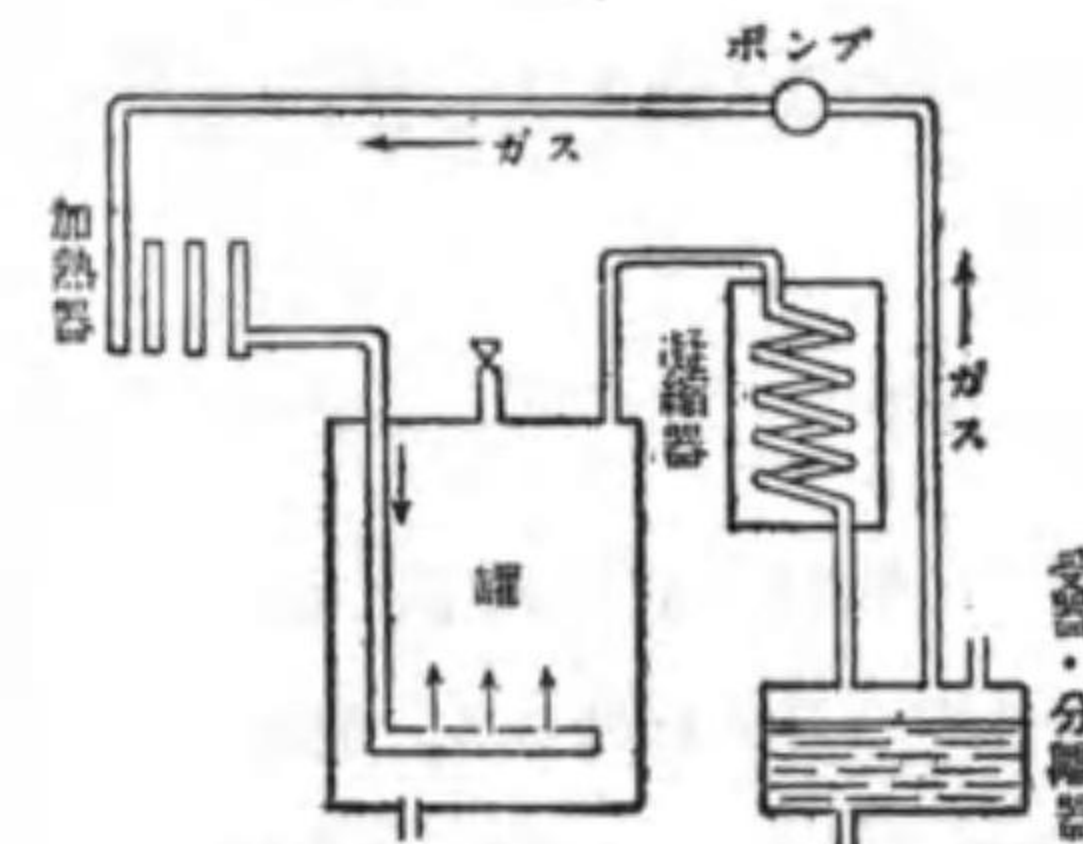


圖 48 の 3 ガス吹込法

ガス吹込を行ふには圖 48 の 3 の如く、之を蒸溜罐底部の有孔管から吹き入れ、油氣と共に凝縮器を通し受器に送る。油は分れて受器に溜り、ガスは受器を出てポンプにより加熱器に入り、再び罐へ戻る。

尙最近には、蒸溜罐をコークス爐の頂部に置き、その中へコークス爐のガスを通し、その熱を利用して蒸溜する方法が行はれてゐる。

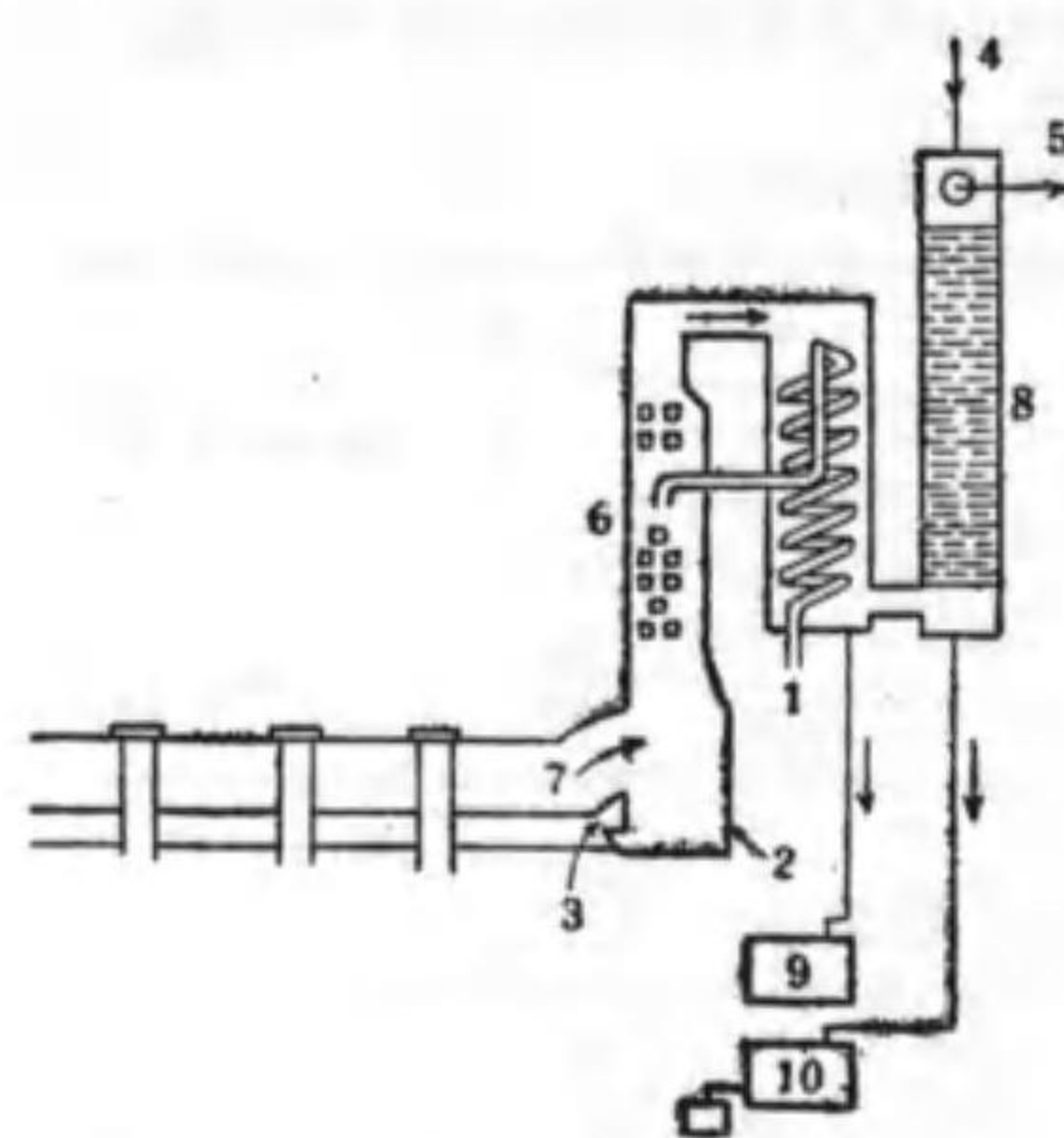


図 48 の 4 コークス爐上の蒸溜塔
 タールは 1 から加熱管に入り、その周囲を通る爐ガスで熱せられ、蒸溜塔 6 に霧状となつて流下する。爐ガスは 7 から塔 6 を上り、油氣を發生せしめ、之を荷ひて加熱器を下る。油氣中の重油分は凝縮し 9 に溜る。油氣とガスとは次で塔 8 に入る。塔には環状填充物を入れアンモニア水を流下せしめる。油氣中の輕油分とアンモニア水とは放出され 10 に溜つて分離する。ガスは 5 からコークス爐ガスの本隊と一所になる。

第 4 節 分 溜 製 品

コールタールは蒸溜によつて、前記の如く輕油、中油、重油、アンスラセン油、ピッチ等に分けられるが、次に各溜分の組成成分及び分溜法に就て概説する。

1. 輕 油

輕油はタール脱水と共に溜出される分で、沸點 180°C 以下、比重 0.910~0.960、黄褐色を呈し、綠色螢光を有し、特有の臭氣を發する。加熱すると、大體に、80°C で溜出し初め、120°C までに約 40%、160°C までに約 70% 溜出し、あとにナフタリンが残る。輕油はペンタン、ヘキサン、チオフェン、オクタン、ピロール、スチロール、メシチレン、クマロン等を含むが、之等は微量成分であつて、その重要な有要成分を見ると、次の如くである。

ベンゾール類		60~70 %
ベンゾール	70~80 %	
トルオール	10~80 "	
キシロール	3~5 "	
ナフタリン		10~15 "
フェノール類		8~10 "
ピリジン鹽基		1~3 "

輕油は普通に先づ分溜し、次の四溜分にする。

	沸點 °C
粗ベンゾール	105 以下
粗トルオール	105~120
溶劑ベンゾール(ナフサ) I	120~160
II	160~180

分溜器には種々あるが、ヘクマン Heckmann 式は最も古く、且つ廣く用ひられてゐる。A は蒸溜罐で容量 10~60 m³ を有し、之に輕油を入れ、蒸氣蛇管で熱する。油蒸氣は蒸溜塔 B に入り 30~40 段の棚の泡鐘 i を滑つて上り、精溜器 C で水冷され、液化した分は m から塔へ戻り、蒸氣は冷却器 D に入り s, t, u を経て受器へ入る。

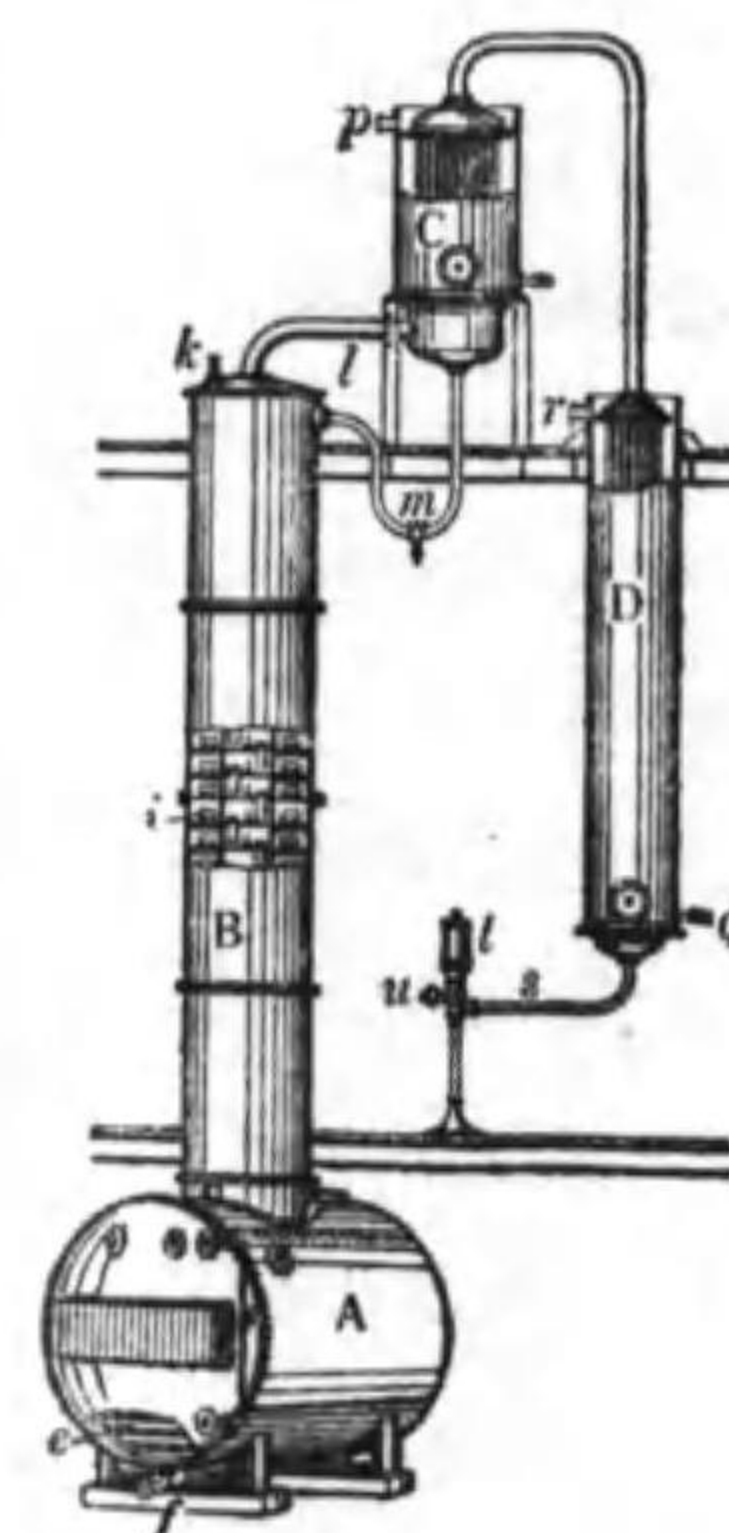


図 48 の 5 ヘクマン分溜装置
 各溜分は鑄鐵製の圓筒槽に入れ、溜分の 6~10% に相當する濃硫酸を數回に分ちて添加し、毎回攪拌を行ひつゝ 10~15 分間洗滌し、同時間静置し、廢酸を槽底から排除する。濃硫酸は不飽和の脂肪酸、ヒドロ芳香族化合物等を重合又は縮合せしめて溶解し、チオフェン等の硫黄

化合物を除去する。但し芳香族炭化水素も一部スルホン酸となり損失する故、この損失を少なくする注意を要する。溶剤ベンゾール I 及び II はフェノール及びピリチン、鹽基を有する故に、豫め苛性ソーダ溶液（比重 1.1）、稀硫酸（比重 1.33）で処理し、然る後濃硫酸処理を行ふを可とする。

濃硫酸洗滌後、溜分は水洗し、次でフェノルフタレンで微紅色を呈する程度まで稀苛性ソーダ溶液で中和する。

以上の如く処理した軽油各溜分は、更に蒸溜して純粹となす事もあり、粗製のまゝで使用する事もある。ベンゾールには従来 90% ベンゾール、70% ベンゾール、50% ベンゾール等があるが、之等はベンゾールの含有量を指すものではなく、100°C までの蒸溜で夫々 90%、70%、50% 溜出する事を意味する。成分から云ふと、例へば、90% ベンゾールはベンゾール 85%、トルオール 12%、キシロール 2% から成る。トルオール及びキシロールに就ても同様である。

實際の軽油製品には多數種類がある。純ベンゾールは比重 0.880~0.890 (15°/15°C) で、79~81°C で全部溜出する。染料、石炭酸、醫藥等に用ひられる。純トルオールは比重 0.865~0.875 (15°/15°C) で、109~111°C の間で全部溜出し、又キシロールは比重 0.86~0.89 (15°/15°C) で、135~145°C の間で全部溜出する。何れも染料其他に用ひられるが、トルオールは爆薬原料として貴重である。尙モーター・ベンゾールの一般用のものは、比重 0.87~0.88、凝固點 0°C 以下、遊離水分なく、100°C までに 40 容量%以上、120°C までに 80 容量%以上溜出し、終溜點 150°C 以下のもので、ガソリン代用、ゴム溶剤等に用ひられる。又飛行機用のものは比重 0.870~0.880 (15°/15°C) で、硫黄分なく、遊離水分なく、凝固點 -14°C 以下、100°C までに 75 容量%以上、120°C までに 90 容量%以上溜出し、終溜點 135°C

以下のものである。

尙以上の外に溶剤ナフサ其他が作られる。

次に濃硫酸洗滌の際に生成する重合體又は縮合體には、廢酸に溶解するものと、ベンゾール炭化水素に溶解するものとある。前者は廢酸を水で 50% 内外に稀釋すると粘稠な半固體となつて分離するが、その利用法は未だ發見されない。後者は クマロン インデンの重合體であつて、溶剤ベンゾール II 中には 40~45% もある。炭化水素を減壓蒸溜すると樹脂質固體となつて残る。之をクマロン樹脂と稱し塗料に用ひられる。但しその硬軟及び褐色着色度は重合操作で異なる。

2. 中油

中油は 180~250°C の溜分で、比重 1.01 を有し、その主成分は

ナフタリン	30~40 %
フェノール類	$\left. \begin{array}{l} \text{石炭酸} \quad 35 \% \\ \text{クレゾール, キシレノール等} \quad 65 \% \end{array} \right\} 25\sim 30 \%$
キノリン、ピリチン等鹽基	

であるが、尙少量又は微量のインデン、アニリン、チロール、アセトフェノン、チオナフテン其他が含有されてゐる。

中油は之を放冷すると、ナフタリンを析出するが、普通には之を分別しないで次の如く分溜に附し、その後ナフタリンを析出せしめる。

	沸點°C
粗ベンゾール(軽油分)	165 以下
カルボル油(石炭酸油)	165~195
ナフタリン油	195~220
重油溜分	220 以上

蒸溜器は、前述の軽油用のものと同様であるが、圖 48 の 6 の如き蒸溜塔を使用する。蒸溜罐の加熱には直火を用ひ、又冷却には空氣を用ふる。

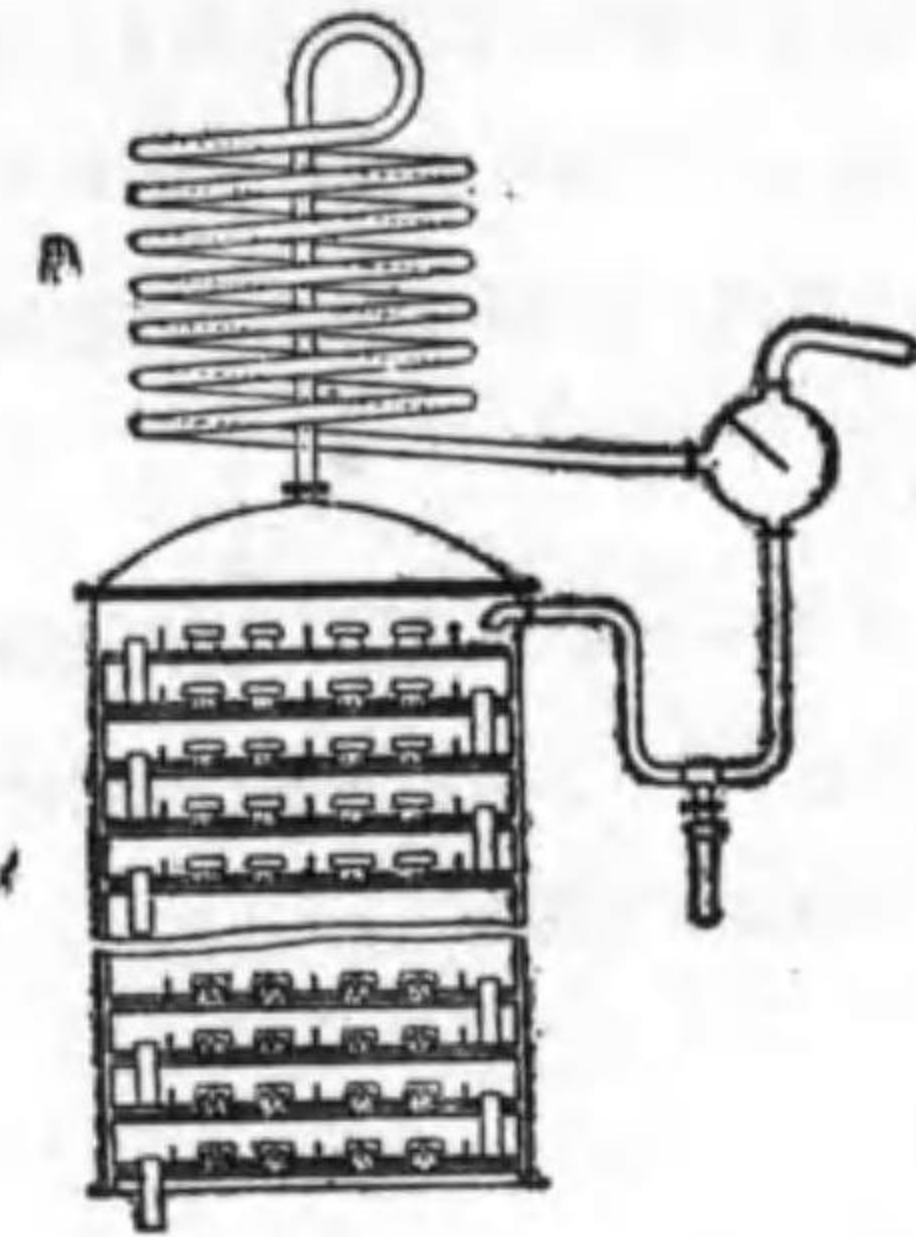


圖 48 の 6 中油蒸溜器

前記の各溜分から、一般にナフタリン、石炭酸、クレゾール等を採取する。

(1) ナフタリン採取 ナフタリン油及びカルボル油を結晶槽に入れ、室溫に數日間放置する時は、ナフタリンは析出する。之を採取し、300 氣壓内外の水壓にて壓搾し、残留する油分を除く。凝點 78.6°C 内外で、216.6~218.6°C の溜出分 95.6% の粗製ナフタリンが得られる。

粗製ナフタリンは之を更に精製する場合には加温融解し、濃硫酸を加へ、攪拌し、有機鹽基を硫酸鹽とし、クマロン、インデン等の不飽和物質を樹脂化し、チオナフテンの如きをスルホン酸とし、夫々除去する。ナフタリンも一少部分スルホン化する故に、硫酸は出来るだけ少量用ふる。一般に廢酸 5% 新酸 5% を用ふる。

次でナフタリンは蒸溜して更に精製するか、又は平鍋に入れ、加熱昇華せしめ、之を昇華室に集める。

ナフタリンはそのまゝで防虫劑に用ひられ、又ナフチルアミン、ナフトール、無水フタル酸、ニトロナフタリン等種々の中間物及び染料、醫藥、爆藥の原料として使用される。ナフタリンの酸素添加物であるテトラヒドロ・ナフタリン(テトラリン沸點 205~207°C)デカヒドロ・ナフタリン(デカリン沸

點 188°C) は液體燃料として作られたが、今日では溶劑として用ひられる。

(2) フェノール類採取 フェノール類の中では、石炭酸及びクレゾールが有要である。石炭酸を採取するには、一般に、カルボル油、放冷によつてナフタリンを析出せしめたナフタリン油の殘油、又は之を更に一回蒸溜して得る 160~205°C の溜分を原料とする。この溜分には 45% 内外のフェノール類が含まれてゐる。溜分を圖 48 の 7 の 1 に貯へ、そこから反應器 2 に入れ、溜分の約 4 倍容量の比重 1.1(濃度 8.78%) NaOH 溶液を加へ、約 30 分間攪拌し、フェノールを

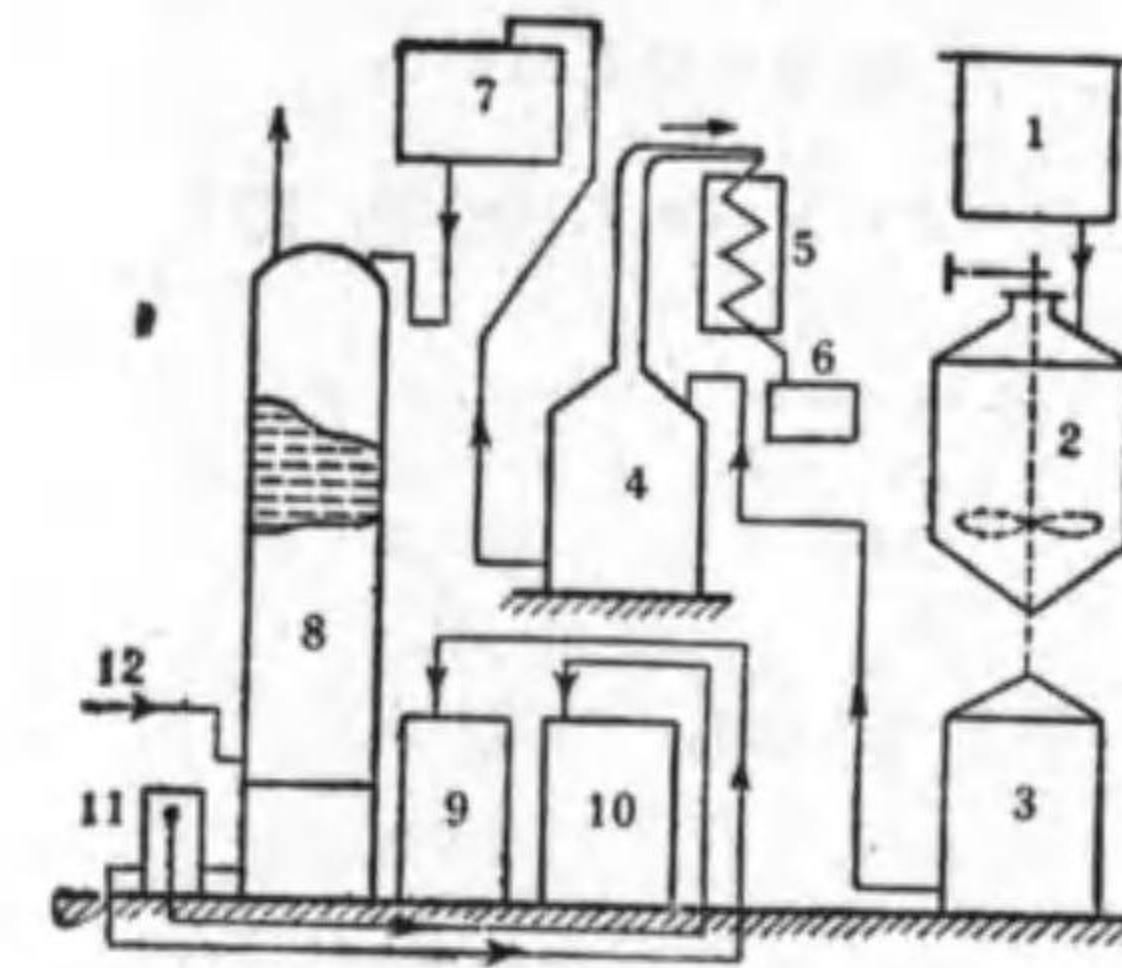
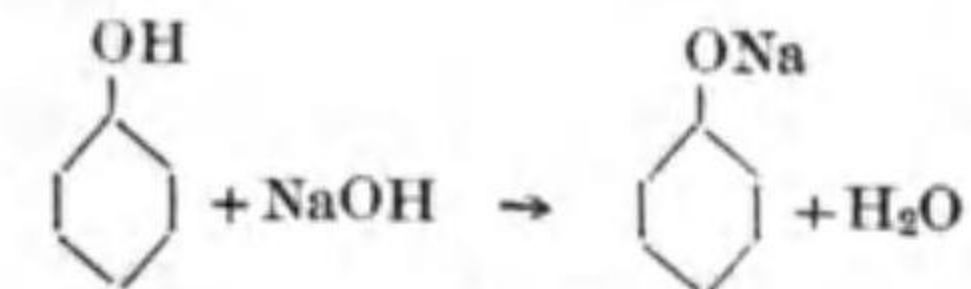


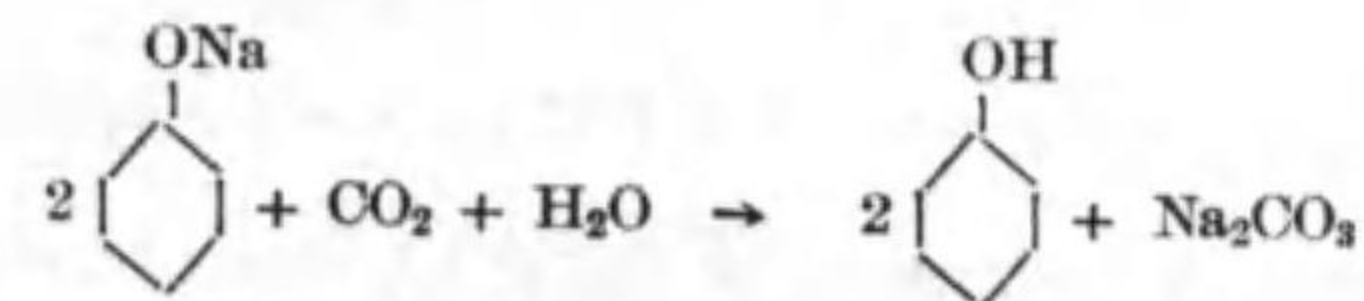
圖 48 の 7 フェノール採取装置

にてフェノール・ナトリウムとなし、之を受器 3 から蒸發罐 4 に送り、直接蒸氣を送入して、混在するナフタリン其他の炭化水素、ビリヂン鹽基を追ひ出した後 7 に送る。溜出する不純分は 5 で冷却し 6 に溜める。7 のフェノール・ナトリウムはラッシュヒ環其他の填充物を入れた塔 8 を流下せしめ、12 から炭酸ガスを吹き上げ、



にてフェノール・ナトリウムとなし、

之を受器 3 から蒸發罐 4 に送り、直接蒸氣を送入して、混在するナフタリン其他の炭化水素、ビリヂン鹽基を追ひ出した後 7 に送る。溜出する不純分は 5 で冷却し 6 に溜める。7 のフェノール・ナトリウムはラッシュヒ環其他の填充物を入れた塔 8 を流下せしめ、12 から炭酸ガスを吹き上げ、

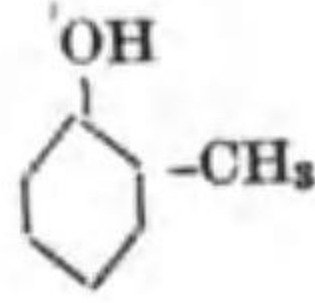
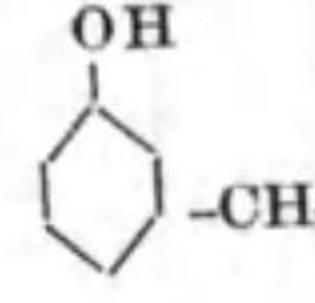
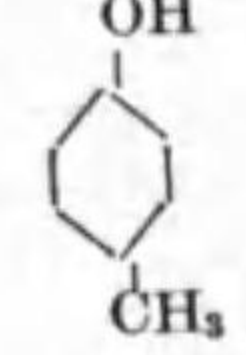


にてフェノールとなし、之を 9 に溜める。炭酸ソーダ液は之を 10 に移し、消石灰で苛性化し、苛性ソーダとなして再用し、他方に出来る炭酸石灰は炭酸ガスの原料にする。

以上で得る粗フェノールはクレゾール類及び水分を含む故に蒸溜して精製する。石炭酸の沸點は 181°C で、クレゾール類中の最低沸點物たる o-クレゾールの沸點 190°C に比し 10°C も低いので、蒸溜で分別し得られる。

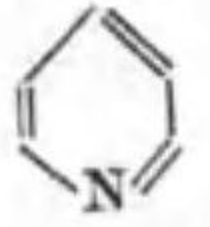
石炭酸は消毒剤となり、更に染料、醫藥、香料、火藥、可塑物、合成タンニン等の原料に用ひられ、用途が廣い。従てタールから抽出したのみでは不足なので、ベンゾールからも合成される。中間物章を見られたい。

クレゾール類は蒸溜によつて採取するが、クレゾールの異性體、即ち

	o-クレゾール	m-クレゾール	p-クレゾール
			
沸點 °C	190	201	200
融點 °C	30	4	37

を分離するには、蒸溜のみでは困難なので、エステルとなし、各々の溶解度の差を利用して分別する。

クレゾールは消毒剤、可塑物、染料、香料、醫藥等の原料に用ひられる。

(8) **ピリチン鹽基採取** ピリチン C_5H_5N ,  及びその H に CH_3

の入つた各種のメチル・ピリチンは、主としてフェノールと分子化合物を作り中油のカルボル溜分に入つてゐるが、之を採取するには、アルカリでフェノールを抽出した後に、硫酸 (48% H_2SO_4) を加へ、硫酸ピリチンとし、之を分け取り、アンモニアで處理し採取する。而して蒸溜其他により精製する。

ピリチンは醫藥、有機合成原料、溶劑等に用ひられる。

3. 重油

重油はコールタール第一回蒸溜の 250~300°C 溜分であるが、中油、アンスラセン油をも含有する。その成分は、チフェニル、チメチルナフタリン、アセナフテン、ナフトール其他多數のものから成り複雑してゐる。一般には更に蒸溜に附し、260°C 以下の溜分を取り、之からはナフタリンを採取し、その殘油及び 260°C 以上の溜分を合せて、燃料、ディーゼル機關等の動力油木材防腐油等に用ひられる。

4. アンスラセン油

アンスラセン油はコールタール第一回蒸溜の 300~360°C 溜分で、主成分はアンスラセン、フェナンスレン、アクリチン、カーバゾル等であつて、之等成分の採取原料である。

各成分を分別するには一般に次の如く行はれる。重油を槽 1 に入れ、放

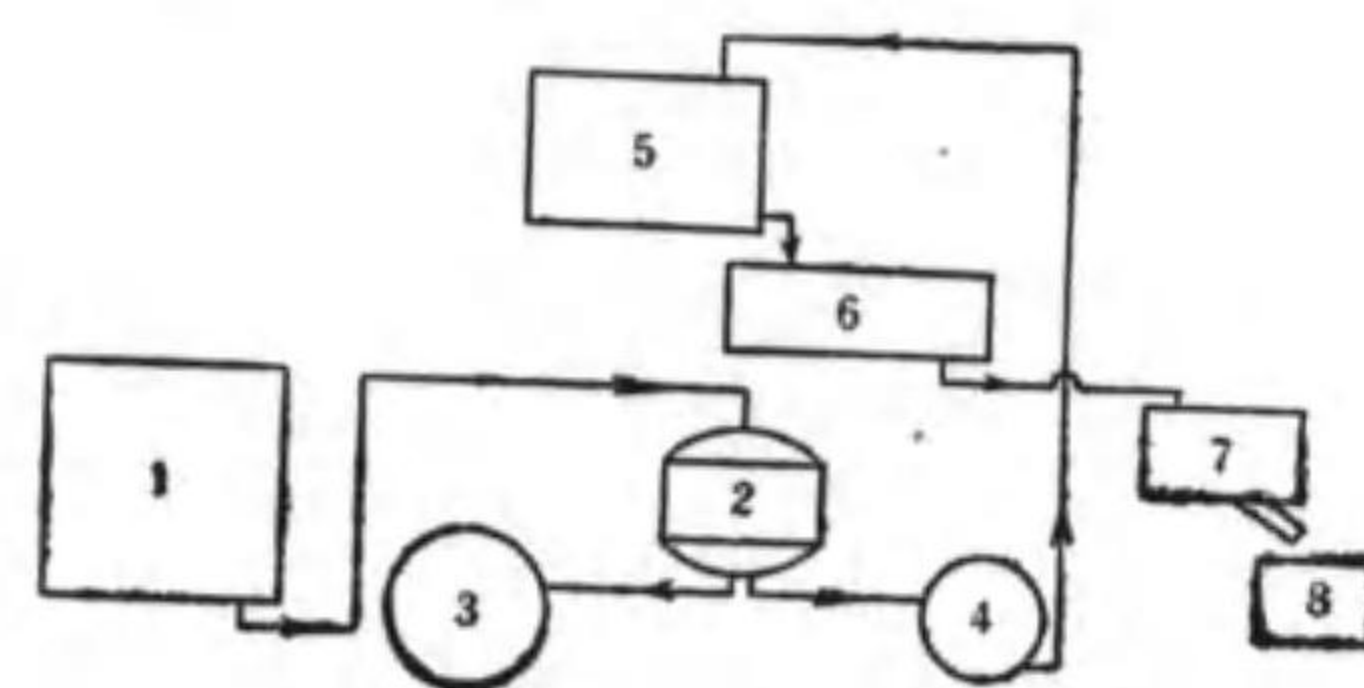

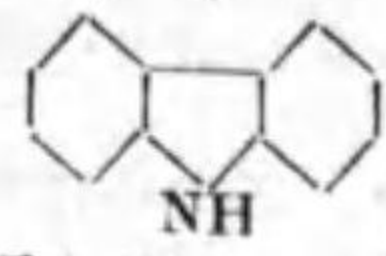



圖 48 の 8 アンスラセン油處理法

冷せしめ、析出する固體を吸引濾過機 2 に送り濾別し、濾液は之を槽 3 に溜める。固體殘渣は約 30% のアンスラセンを含有するが、他にカーバゾル、フェナンスレンを含む。次

で之に溶劑ベンゾールを加へ、洗滌槽 4 に入れ、蒸氣管で熱しつゝ攪拌するとフェナンスレンは溶解する。依て全部を 5 に送り冷却し、6 に送り加温の下に減壓濾過し、遠心分離器 7 で脱油する。50% アンスラセンが得られる。

更に 50% アンスラセンをピリチンで洗滌すると、カーバゾルは溶解し去り、アンスラセンは 80% 純度として得られる。フェナンスレン、カーバゾルは溶剤を蒸発して得られる。各成分は更に精製する。

アンスラセン  はアリザリン、インダンスレン染料の原料として、カーバゾル  は硫化建染ヒドロンプリウ其他染料の原料として又フェナンスレン  は未だ大なる用途はないが、アジン系染料の原料として用ひられる。

5. ビッチ

ビッチは真黒色無定形固体で、比重 1.2~1.4、融点 40~90°C で、軟硬種々ある。遊離炭素もあるが、フルオランスレン $C_{16}H_{16}$ 、ピレン $C_{16}H_{10}$ 、クリセン $C_{18}H_{12}$ の如き高級炭化水素も含有せられ、成分は複雑してゐる。舗道用タール、ビッチ・コークス、煉炭用ビッチ等に用ひられる。

第 49 章 中間物

第 1 節 総説

中間物、中間體 Intermediates は、本来、タール炭化水素から出發して、染料を得るに至るまでの中間生成物を意味するもので、一個の染料の製造工程が、數階段から成る場合には、一個の染料に就て數個の中間物があり、又異なる染料には異なる中間物があつて、その數は非常に多い譯である。併し普通には、ベンゾール、ナフタリン、アンスラセンの如き、コールタールから直接採取した化合物の分子中に、水素を置換して、スルホン基 SO_3H 、ニトロ基 NO_2 、アミノ基 NH_2 、水酸基 OH 、鹽素 Cl 、アルキル基 CH_3 、 C_2H_5 等を導入して得る中間物を指してゐる。

中間物は染料製造だけでなく、一般有機合成化学にも重要であるが、更に製造化学の見地からすると、諸基を導入する反應が一層重要である。之等の反應は、個々の場合で異りはするが、原則的には、一定の方式によつて行はれる。本章では主として之等の反應を説明する事とする。

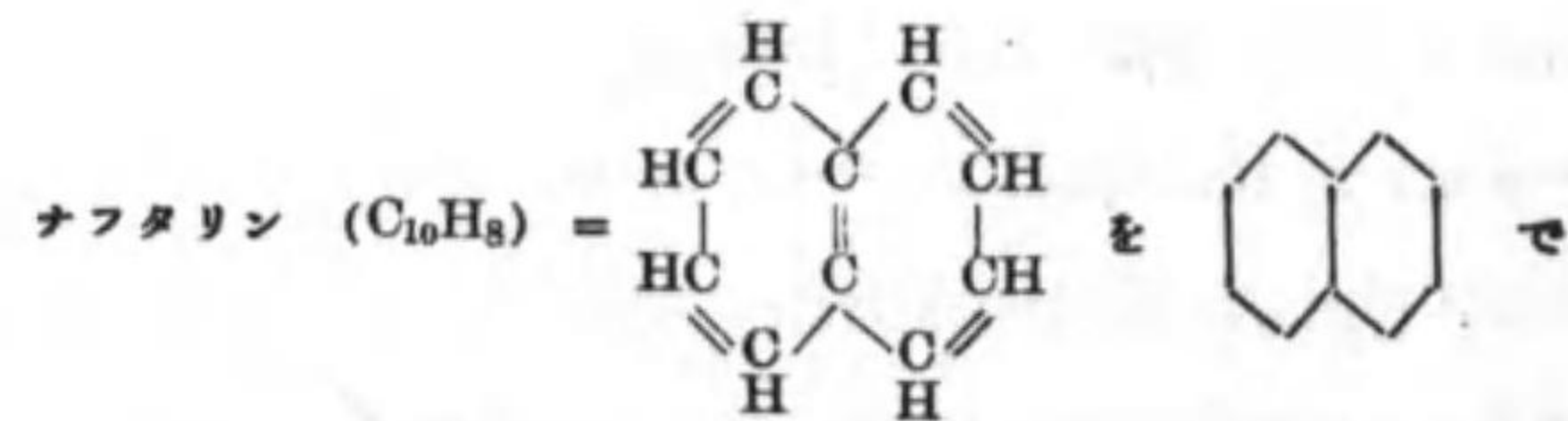
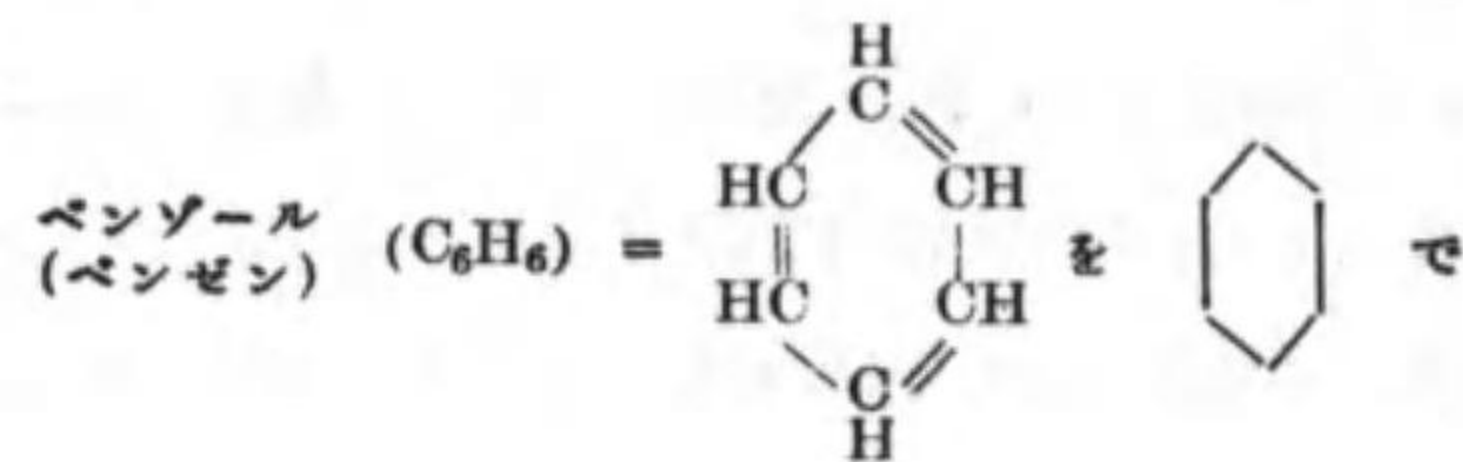
中間物生成の反應は多數あるが、最も重要なのは次の數種である。

1. ニトロ化 Nitration, $R \cdot NO_2$
2. スルホン化 Sulphonation, $R \cdot SO_3H$
3. ハロゲン化 Halogenation, $R \cdot Cl$; $R \cdot Br$; $R \cdot I$.
4. アミノ置換 Amidation $R \cdot NH_2$
5. ヒドロキシル化 Hydroxylation, (アルカリ熔融 Alkali fusion) $R \cdot OH$
6. アルキル化 Alkylation, $R \cdot CH_3$; $R \cdot C_2H_5$

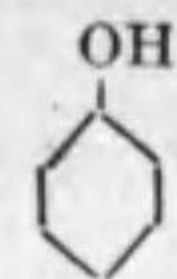
中間物製造は、装置の點から見ると、比較的簡單で、木、鑄鐵、鋼製の器
物を用ひ、高温を用ひずに行はれる。炭素化合物は炭化燃焼し易いので高温
を用ひないのはむしろ當然と云へる。併し蒸氣加熱と冷却とは盛んに用ひら
れる。

併し製造技術は頗る微妙である。炭素化合物は極めて敏感であつて、容易
に反應し、又多くの反應は副反應を伴ひ易い。例へば硝化に於ては、酸化が
伴はれ易い。又生成物にも、目的とするもの以外に、その異性體が出来て混
入し易い。異性體とは分子母體も、之に結合する基の種類も數も、全く同一
であるが、基の結合する位置が異なるものである。併しそれだけの相違で、各
々から作られる染料の色が異ふ。異性體が出来ないやうにする事が必要であ
るが、止むなく出来る場合には、それ等を分離する事が必要である。要する
に中間物の製造には、學理と經驗と敏感とから成り立つ最高の技術が必要で
ある。

尙中間物及び染料を通じ、又は本書を通じ次の記號を使用する。



示し、以下同様に示す。

又  とあるは、OH の結合點の H は除かれてゐるものとする。

第 2 節 硝 化

硝化はニトロ基 NO_2 を導入する反應で、一般に、硝酸のみによらないで
硝酸の破壊的作用を緩和し、且つ反應で出来る水を固定する爲めに、硫酸を
混合し、硝酸硫酸の混酸を用ふる。而して硝化は硝酸の酸化作用を抑へる爲
めに冷温で行ふ。

混酸は、普通に硝酸 25~30% と硫酸と少量の水とから成るが、被硝化物
の性状、硝化度等によつて、その組成を適當にする。

硝化の最も簡單な例として、ベンゾールからニトロベンゾールを製造する
方法を述べる。



圖 49.1 の装置に於て、ベンゾール 100 kg を硝化器 6 に入れる。6 は混
酸に耐ゆる鑄鐵で作る圓筒形とし、100 kg 裝入に對し、容量を 500 l とする。
他方ボーマ 66 度硫酸 100 kg と比重 1.44 硝酸 110 kg とを混酸槽 1 に入れ
管 2 から壓搾空氣を吹き入れて攪拌し、次で細流として 6 に注ぎ入れる。混
酸の過剰はチニトロベンゾールを與へる故避けるを要する。6 の内容物は攪
拌器 8 で攪拌し、尙硝化によつて發生する熱を奪ふ爲めに、管 13, 14, か
ら冷却水を通し、溫度を 50~58°C とする。7 は溫度計である。約 2 時間で
混酸を入れ終り、更に 2~4 時間攪拌し、2~3 時間靜置する。ニトロベンゾ
ールは上層に、廢液は下層に分れる故、之を揚液器 23 で分離する。ニトロ
ベンゾールは、壓搾空氣を用ひ、管 18 により洗滌槽 17 に入れ、15 から壓

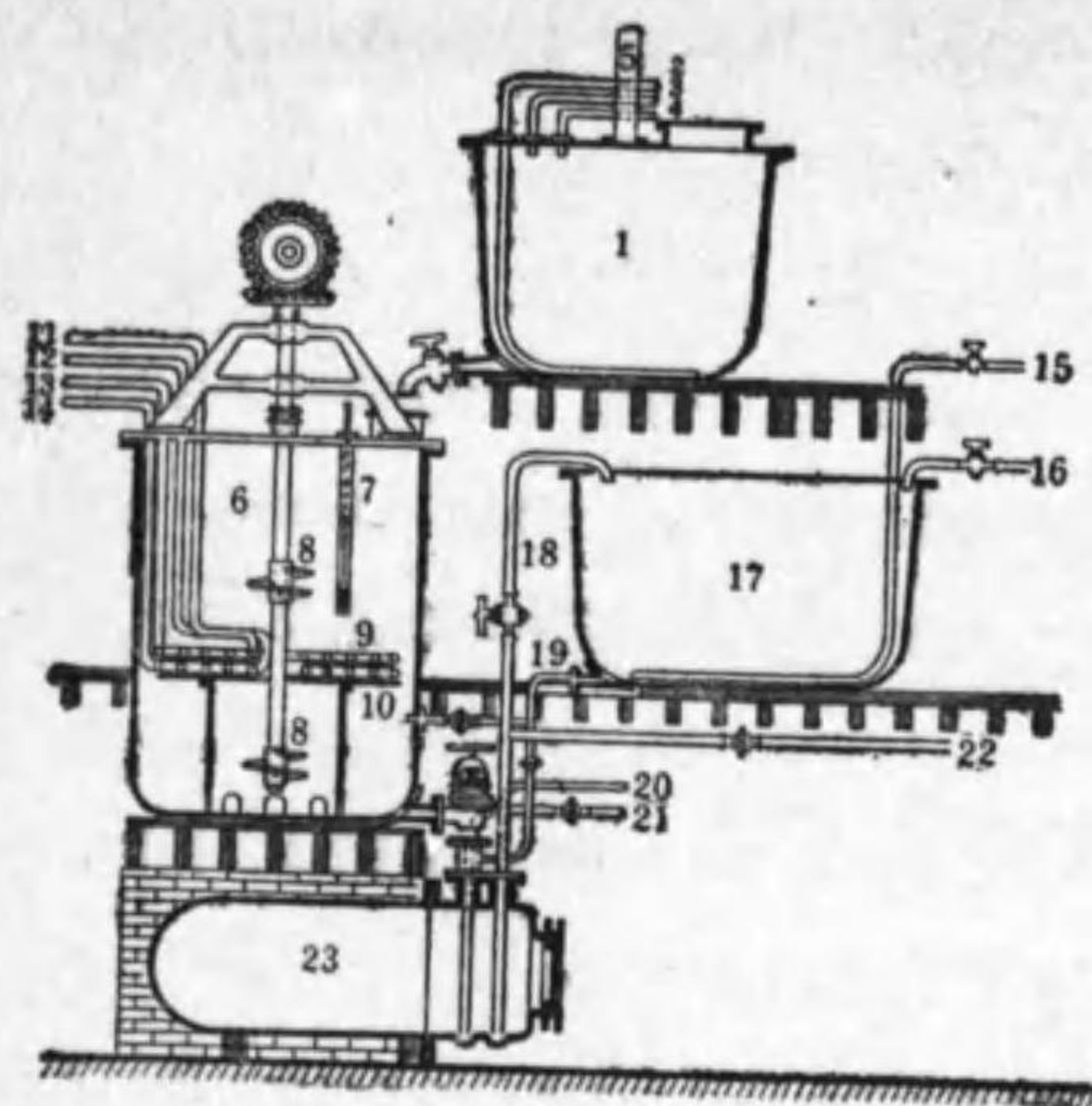


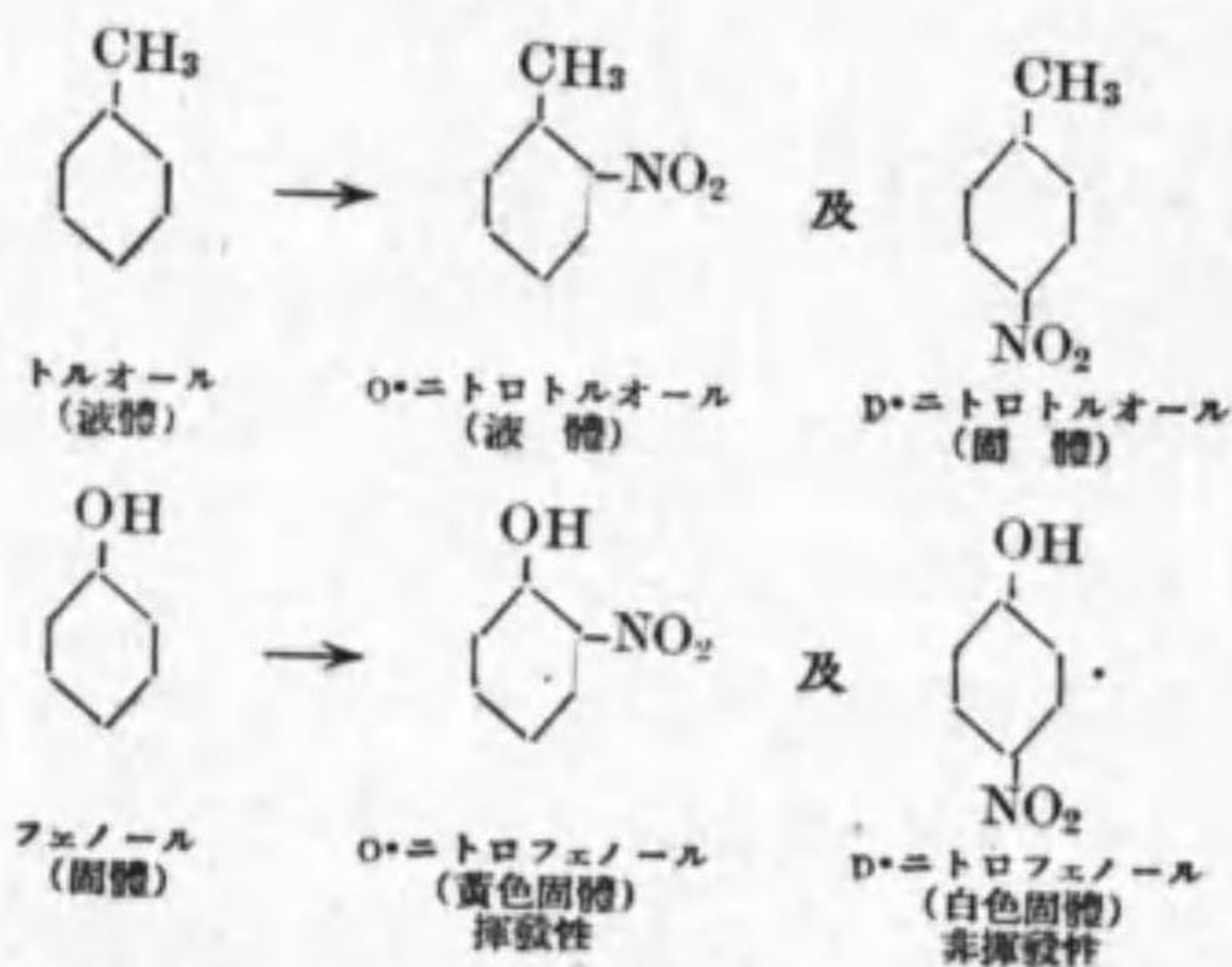
圖 49 の 1 ベンゼン硝化装置

搾空気を送つて攪拌しつゝ水洗し、次で炭酸ソーダ又は苛性ソーダで中和する。

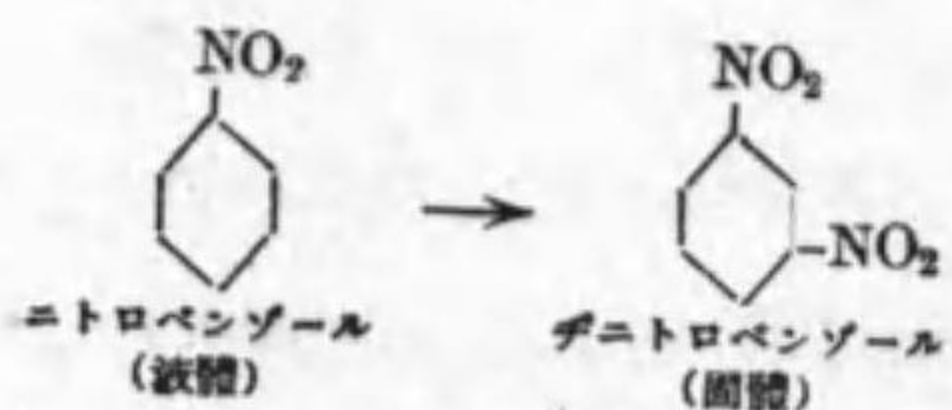
尙ベンゼンが、既に置換基を有する場合には、其の基の種類によつて、ニトロ基の入る位置が異なる。

(1) CH₃, CH₂Cl, Cl, Br, I, OH, NH₂ 基が既存する場合には、NO₂ 基はオルト(o)及びパラ(p)の位置に

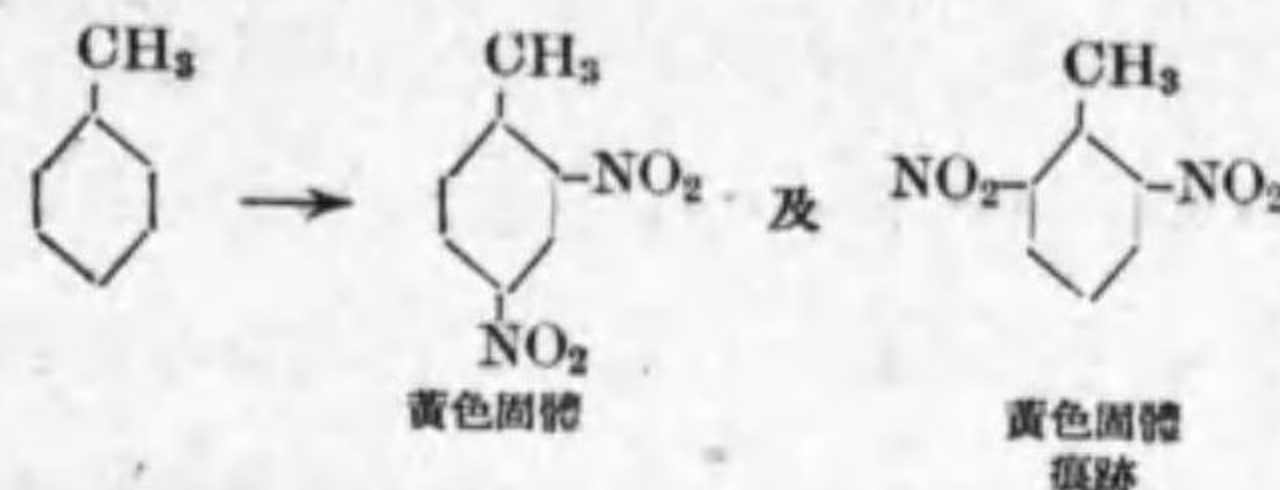
入り、時には唯パラ位置にのみ入る。例へば



(2) NO₂, COOH, CHO, SO₃H が既存するとメタ (m) 位置に入る。

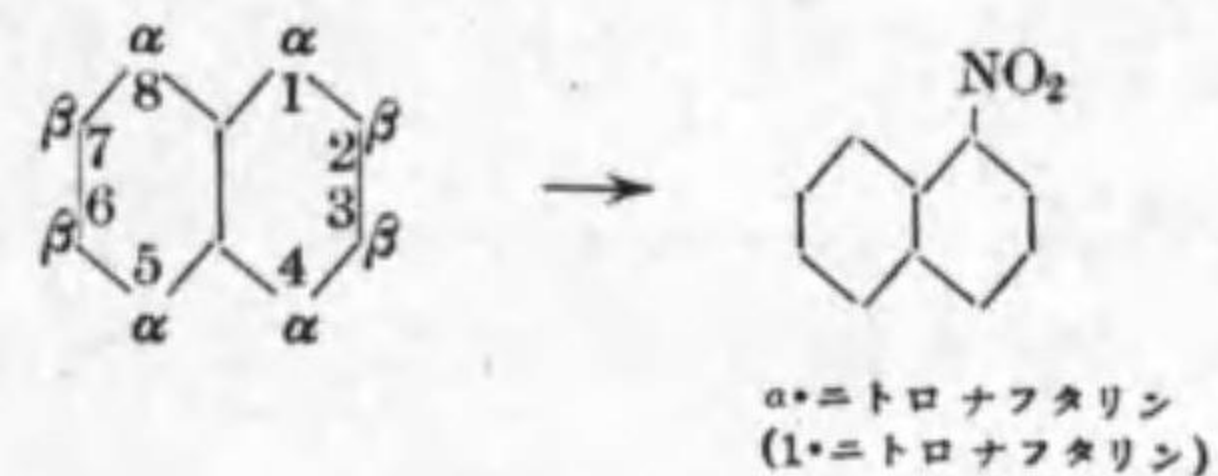


(3) 二個の NO₂ 基を入れる場合には、事情によつて種々の位置に入る。例へばトルオールを過剰の混酸で硝化すると、



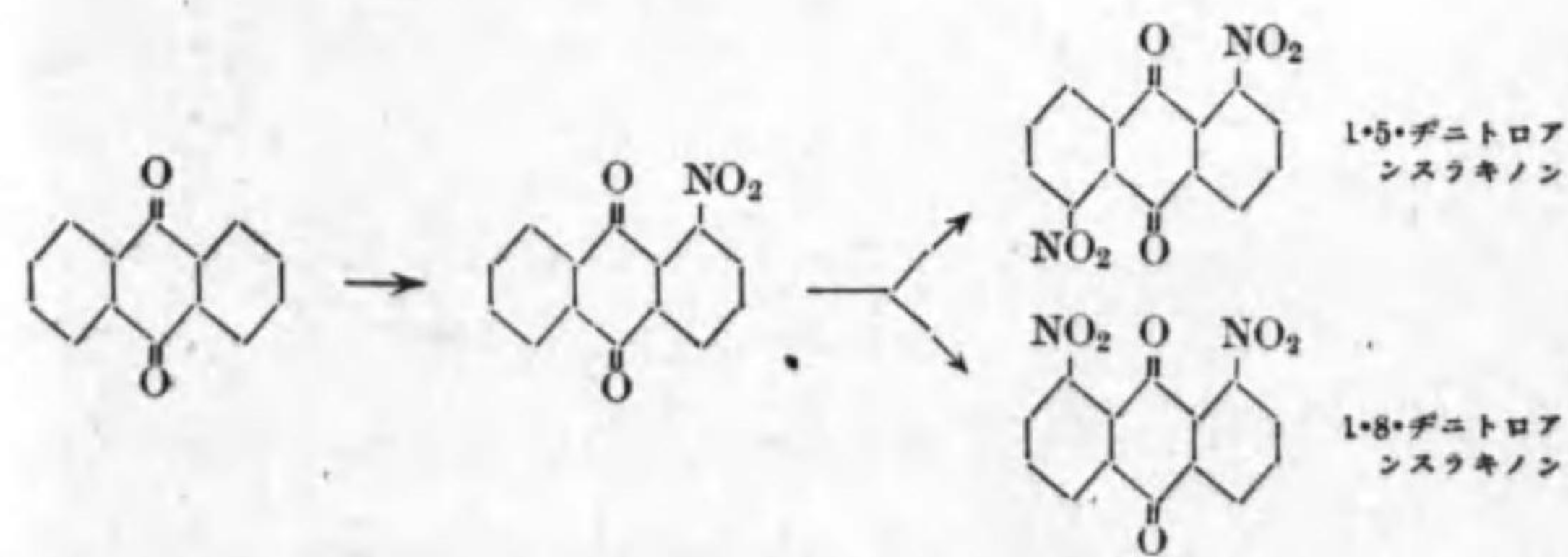
の如く二種のジニトロトルオールが出来る。

(4) 次にナフタリンは適量量の混酸で硝化すると



が出来るが之を更に硝化すると 1-5 及び 1-8 ジニトロナフタリンが出来る。

(5) アンスラセンの硝化は更に複雑し、50°C で行ふと α-又は 1-ニトロアンスラセンが出来、更に 80°C で硝化を進めると、NO₂ は再び α 位置に入り次の二個の異性体が出る。



尙ニトロ化の際に、NH₂ 基などがあると、酸化によつて失はれる故に、之を醋化して防ぎ、硝化の後に醋酸基を除く。又水素を直接に NO₂ 基で置換

せずに、先づ HSO_3 等の基を入れ、之をニトロ基に變へる方法も行はれる。後者の例はピクリン酸の製造に用ひられる。(火薬の章参照)

硝化に於て異性體が混生した場合に、之等分離するには、異性體の性質の異つた點を利用する。o-ニトロフェノールと p-ニトロフェノールとの混合物は蒸氣蒸溜すると、前者は蒸溜し、後者は残留するので分別し得られる。又 o-ニトロトルオールと p-ニトロトルオールとの混合物は、前者の融點が -3.85°C (安定型) -9.55°C (不安定型) なるに反し、後者の融點が 54°C なのを利用し、 $-5\sim-10^\circ\text{C}$ に氷冷し、p-異性體を結晶析出せしめ、母液を減壓蒸溜し、o-異性體を得る。

第3節 スルフォン化

スルフォン化はスルフォン基 HSO_3 を導入する反應で、出来たものをスルフォン酸と云ふ。スルフォン化は不溶性物質を水又はアルカリに可溶とする爲めに行はれ、又ヒドロキシル化、即ち OH 基を導入する第一階段として、或はアミン基、鹽素等を導入する手段として行はれる。スルフォン化に用ふる硫酸としては、95% H_2SO_4 、100% H_2SO_4 等も用ひられるが、多くは發煙硫酸が用ひられる。

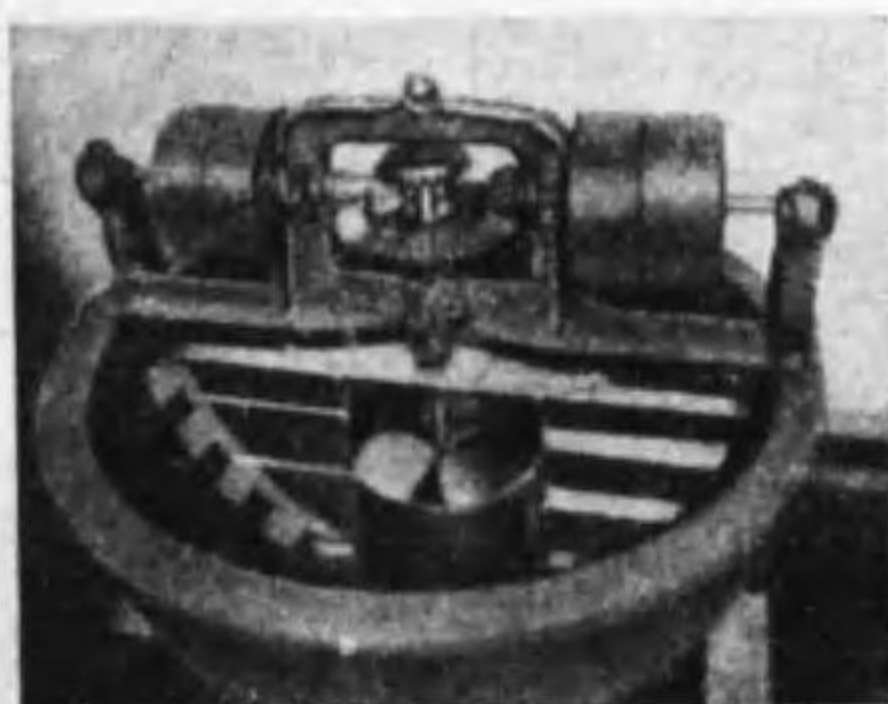


圖 49の2 スルフォン化器

次にスルフォン化の二、三の例を示す。ベンゾールのスルフォン化には8~10% SO_2 の發煙硫酸を用ふる。スルフォン化器は、加熱用の二重外壁を有し、中心に直立圓筒を備へ、圓筒内には高速度回轉の攪拌翼を有し、圓筒外には、壁面に沿ひて回轉するスクレーパーを有する。これにベンゾールを

酸が用ひられる。

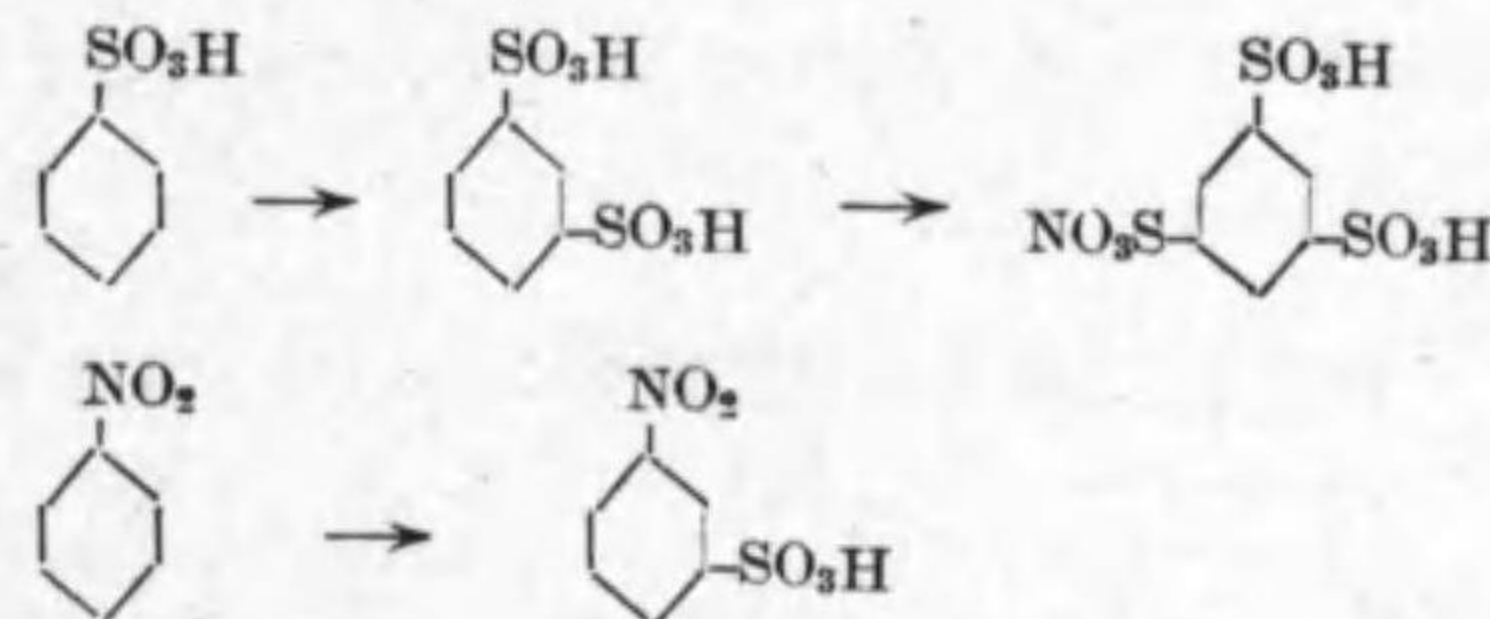
次にスルフォン化の二、三の例を示す。ベンゾールのスルフォン化には8~10% SO_2 の發煙硫酸を用ふる。スルフォン化器は、加熱用の二重外壁を有し、中心に直立圓筒を備へ、圓筒内には高速度回轉の攪拌翼を有し、圓筒外には、壁面に沿ひて回轉するスクレーパーを有する。これにベンゾールを

入れ、發煙硫酸を注加し、 30°C で反應を進めると、ベンゾール・モノスルフォン酸が得られる。

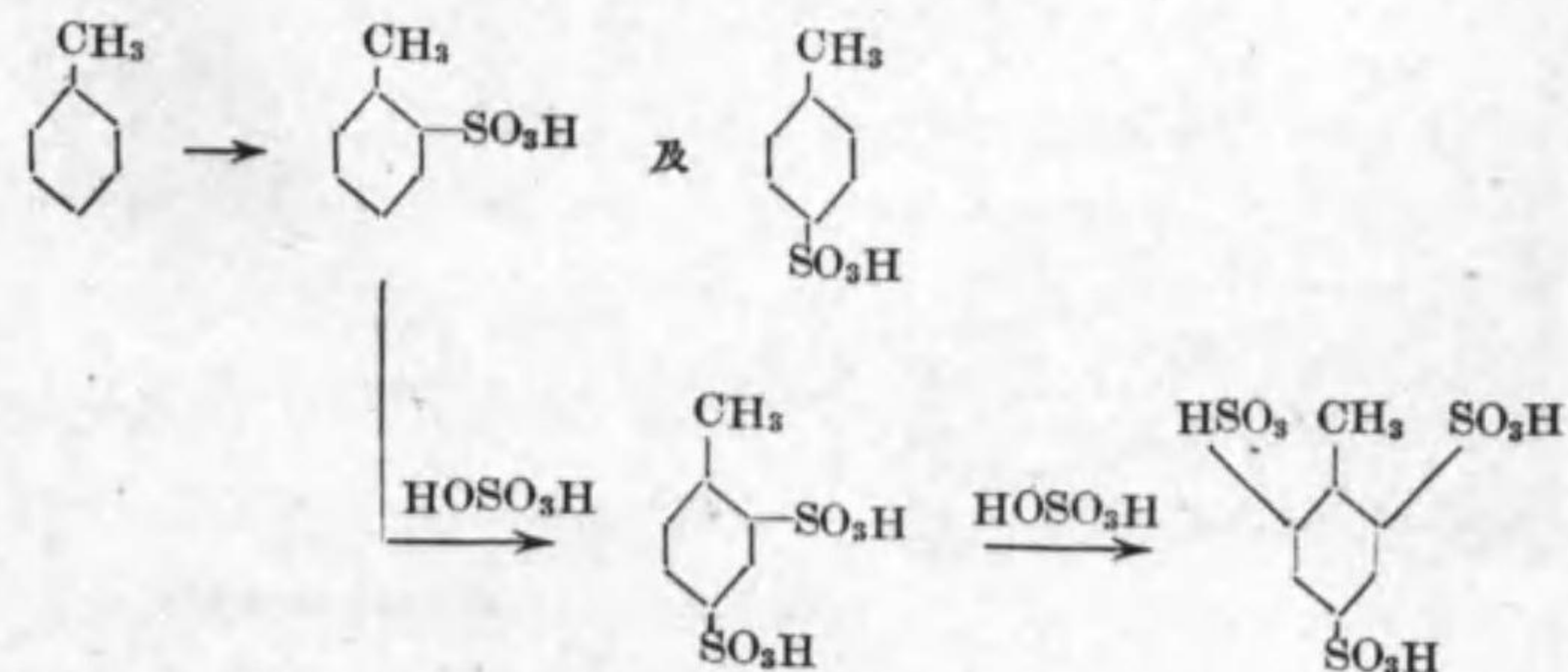


反應後、内容物を水に注入し、ベンゾール・スルフォン酸を鹽析する。或は之をアルカリ熔融してフェノールを作る原料に用ふる場合には、石灰を加へ、遊離の硫酸を石灰鹽として沈澱せしめ、濾別して除く。この際スルフォン酸は石灰鹽となつて溶液に残る故、之にソーダ灰を加へ、ソーダ鹽となし、他方に生ずる炭酸石灰は濾過によつて除く。

尙ベンゾールに NO_2 、 COOH 、 SO_3H 基が既存すると、スルフォン基は



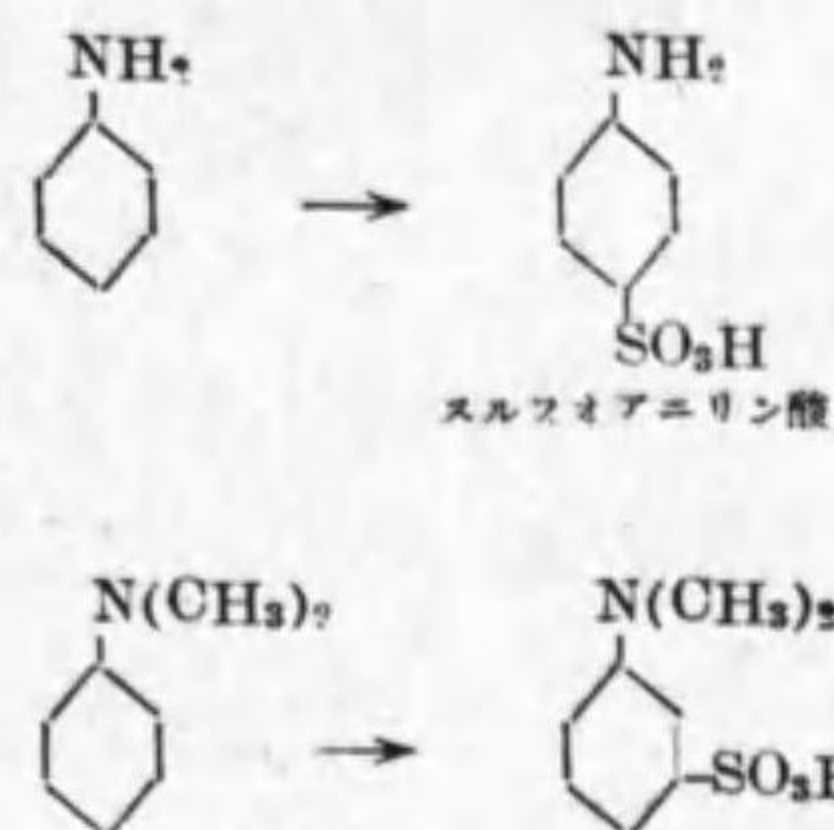
の如くメタ位置に入り、又メチル基が既存すると



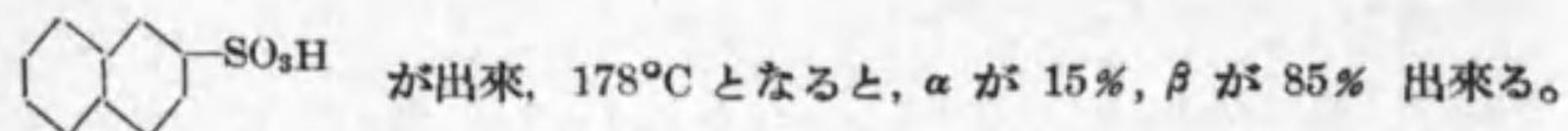
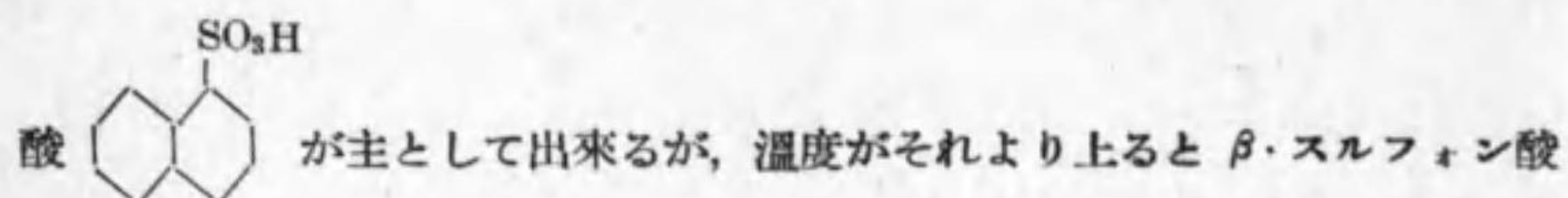
の如くオルト及パラの位置に入る。之等反應はニトロ化で述べた法則に従

ふ。

更にアニリンをスルホン化すると、 SO_3H はパラ位置に入る。併しアニリンのアミノ基が、メチル化されてみると、 SO_3H はメタ位置に入る。

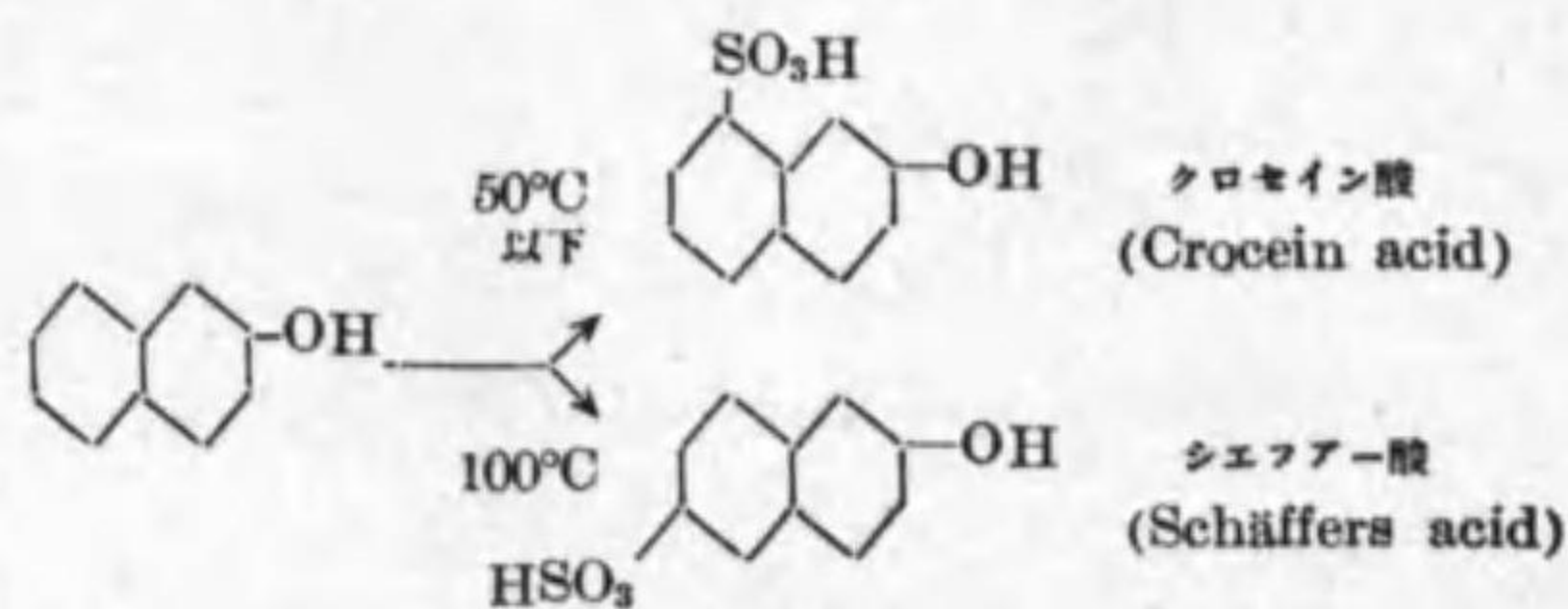


ナフタリンを直接スルホン化すると、硫酸の濃度及び温度で生成物が異なる。例へば 98~95% H_2SO_4 を用ふると、 80°C 以下の低温では α -スルホン酸

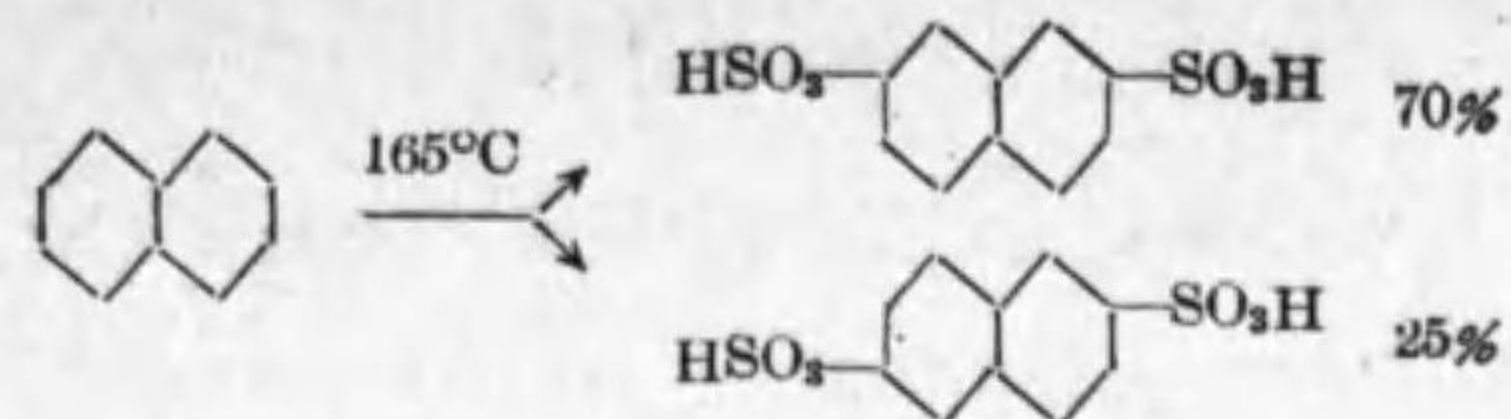


又高温では α が β に變化する。

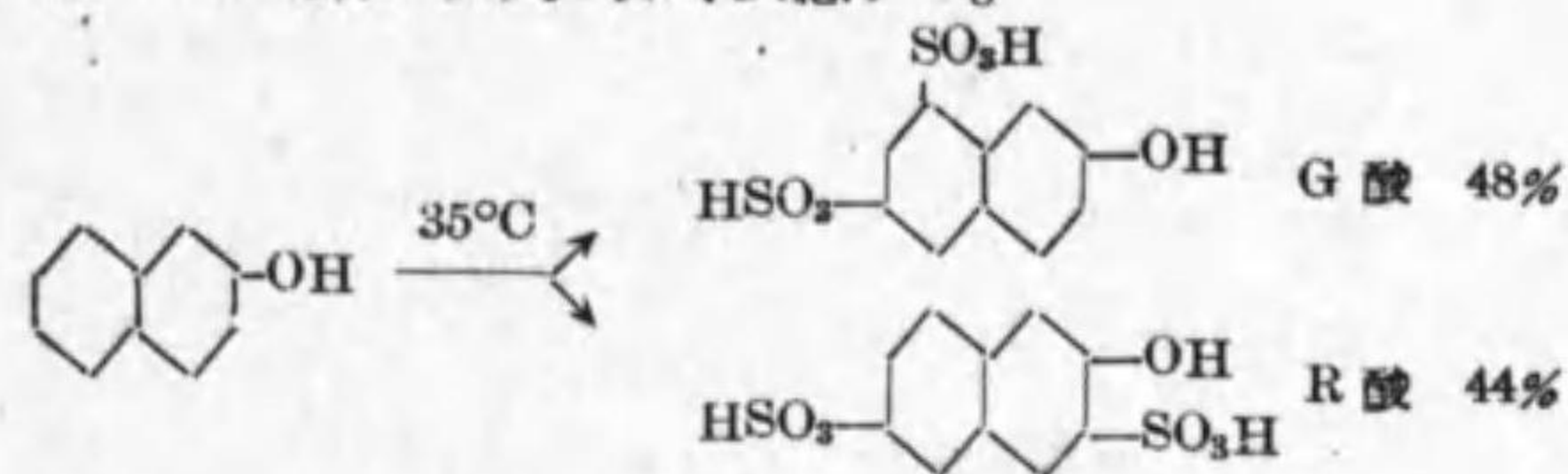
ナフトールでも同様で次の如く α と β とが出来る。



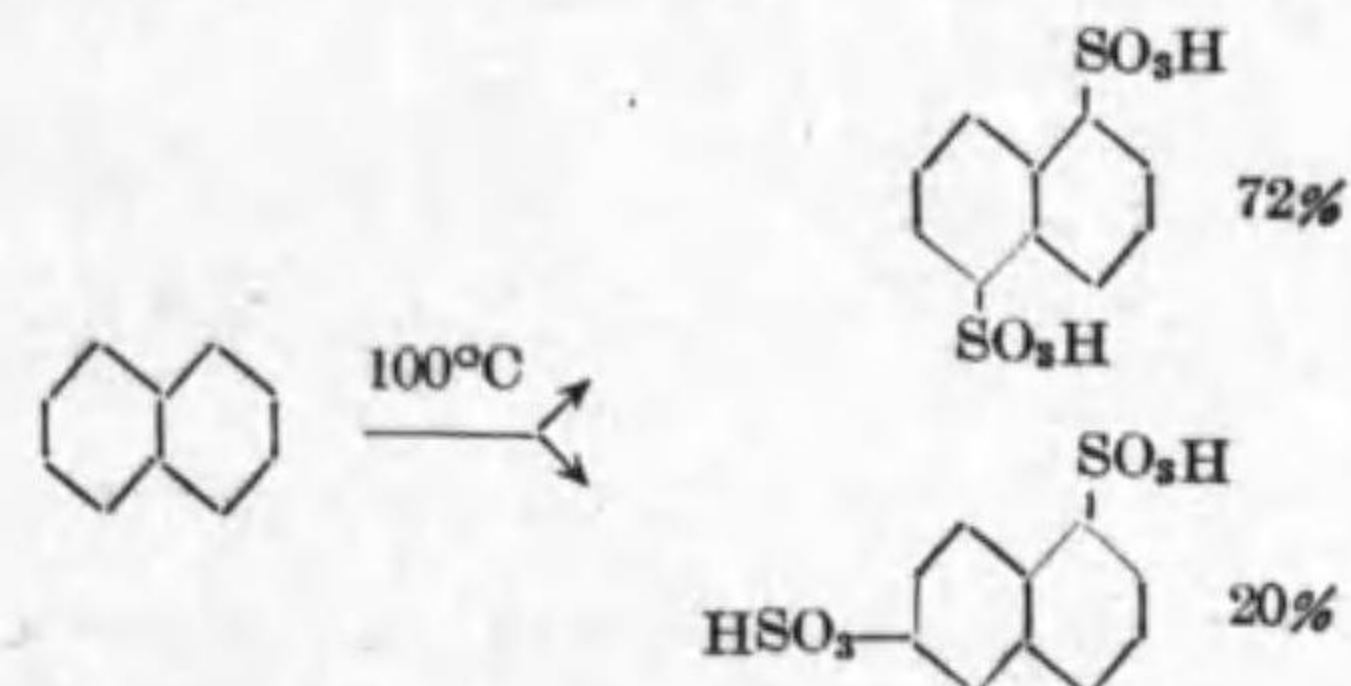
次に 100% H_2SO_4 を用ふるとチスルホン酸が出来る。



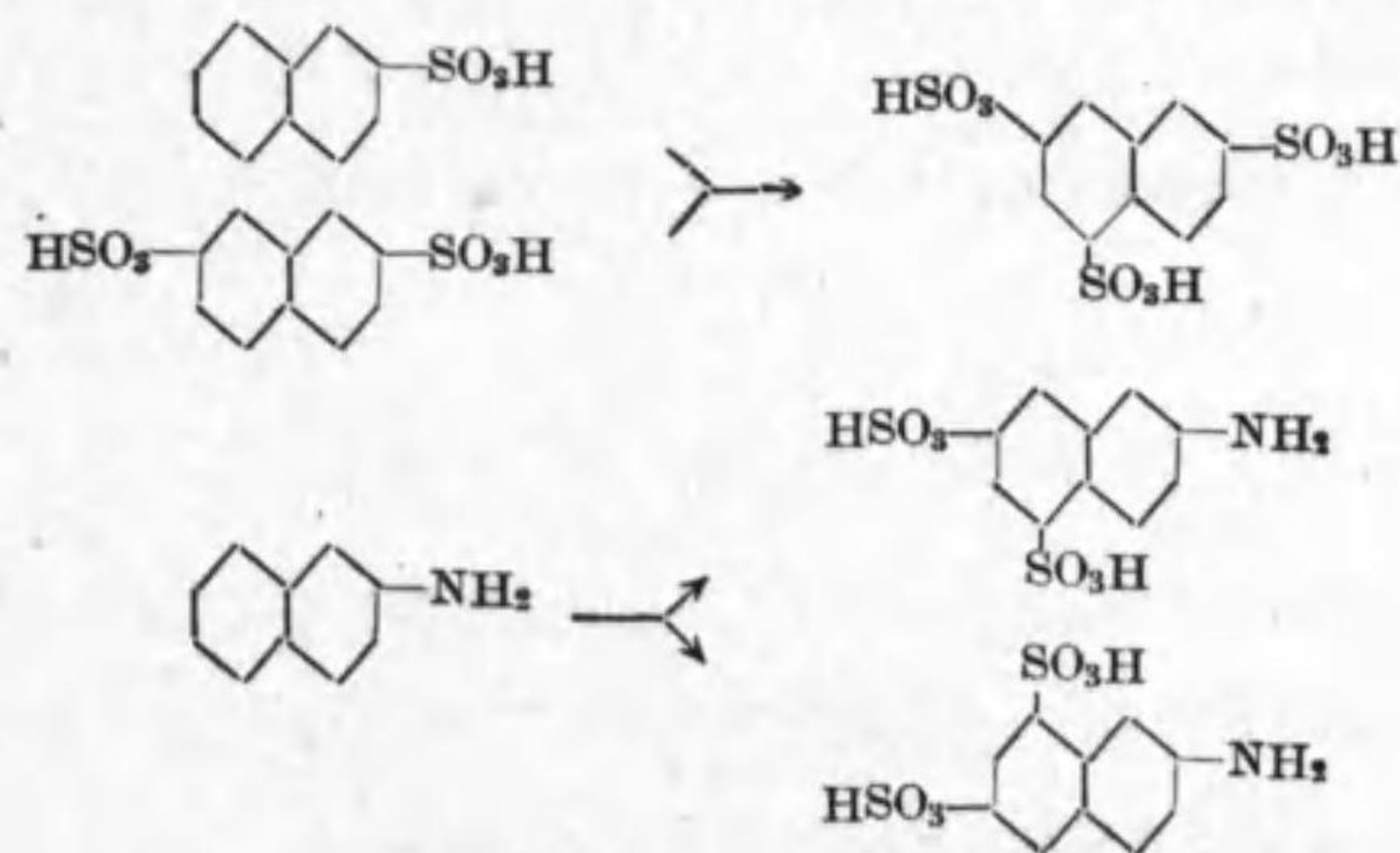
β -ナフトールの場合には次の如く反応する。



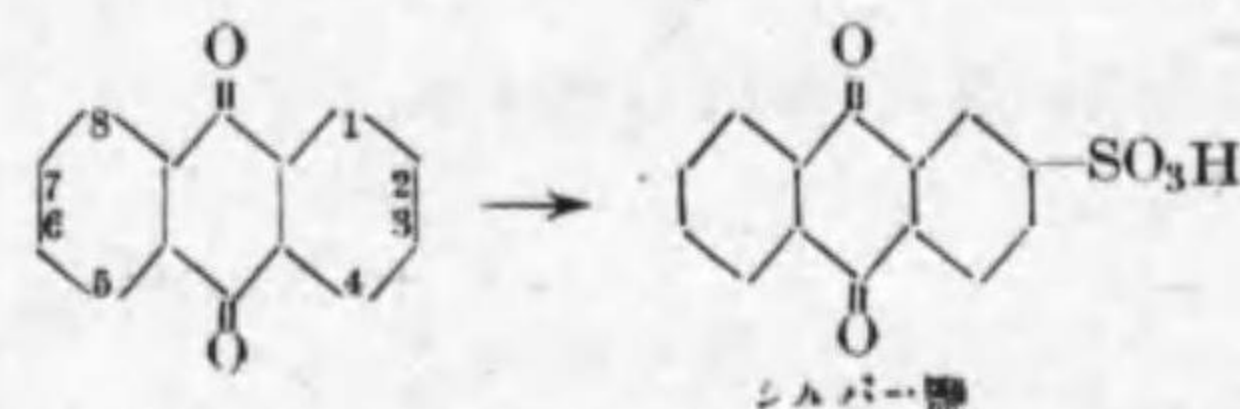
更に 25% SO_2 發煙硫酸を用ふると次の如く反応する。



50~66% SO_2 の高度發煙硫酸を用ふると、モノ又はチスルホン酸はトリスルホン酸となり、 β -ナフチルアミンはチスルホン酸となる。



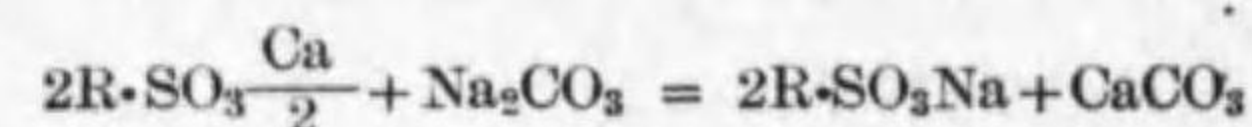
アンスラキノンを 45% SO₃ の發煙硫酸に入れ、150°C に 1 時間熱するとアンスラキノン β (又は 2)・スルホン酸が銀色をして分れる。アリザリンの製造に重要である。



更にスルホン化すると、2・6・及び 2・7・スルホン酸が出来る。

以上の外にもスルホン酸の生成には種々の方法もあり、又スルホン酸の種類も非常に多いが茲には省略する。

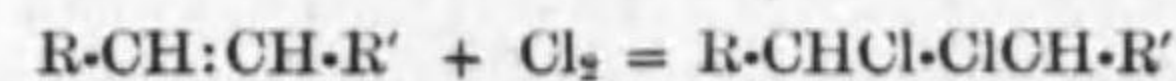
尙スルホン酸をその反応物から分離するには (1) スルホン酸ソーダが食鹽水に難溶なのを利用し、弱酸性又は中性溶液に食鹽を加へ、スルホン酸を鹽析する方法、(2) スルホン化溶液に消石灰又は炭酸カルシウムを加へ、硫酸を難溶の CaSO₄ として沈澱せしめ、スルホン酸を可溶性のカルシウム鹽となし、濾別して CaSO₄ を除去した後、溶液に炭酸ソーダを加へ



とし、沈澱する CaCO₃ を濾別し、スルホン酸ソーダ溶液を煮詰め、結晶せしむる方法等がある。又スルホン酸の異性體を分離するには、そのアルカリ又はアルカリ土類鹽の水、食鹽水、アルコール等に對する溶解度の差を利用する。

第 4 節 ハロゲン化

ハロゲン化は Cl, Br, I 等のハロゲン原子を導入する反応を云ふが、最も普通に用ひられるのは、最も安價なる鹽素である。ハロゲン化には



の如く、分子内の二重結合點に鹽素が附加する反應と、



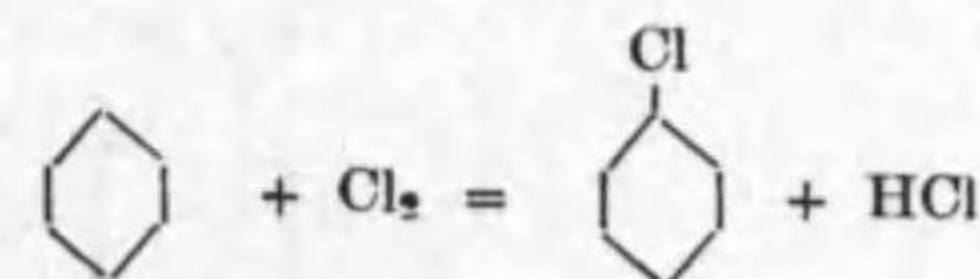
の如く、分子中の水素と置換する反應とある。前者では鹽酸が発生せぬが後者では鹽酸が出来る。中間物及び染料で行はれるものは主として置換反應である。

ハロゲン化物は、そのまゝでは直接中間物とならないが、ハロゲンが導入されると、その化合物の活性が大となり、ハロゲン原子は、アミノ基 NH₂、ヒドロキシル基 OH、メトキシル基 OCH₃ 等で容易に置換されるので、之等の誘導體を得る爲めの中間物として作られる場合が多い。

ハロゲン化には、鹽素の場合に就て見ると、鹽素を直接使用する場合と、五鹽化燐の如き鹽素化合物を使用する場合とある。鹽素を用ふる場合には、サルフリール・クロライド SO₂Cl₂、五鹽化燐、五鹽化アンチモン、鐵等を觸媒として用ふる。次に二、三の例に就て説明する。

(1) 芳香核の鹽素化 芳香核に鹽素を置換導入する場合には、一般に鐵粉、無水鹽化鐵、沃素等を觸媒として用ふる。芳香化合物が液體の時は、直接鹽素處理するが、固體の時は之を氷醋酸、濃硫酸、發煙硫酸、クロルスルホン酸等に溶解して鹽素處理する。

クロルベンゾールは



で作られるが、之を工業的に行ふには、圖 49の3 の如く鑄鐵の直立圓筒形鹽素化器に、ベンゾールとその約 0.5% の鐵粉とを入れ、導管から鹽素を送入する。ジクロルベンゾールの生成を防ぐ爲め、溫度を 40°C 以下とする。發

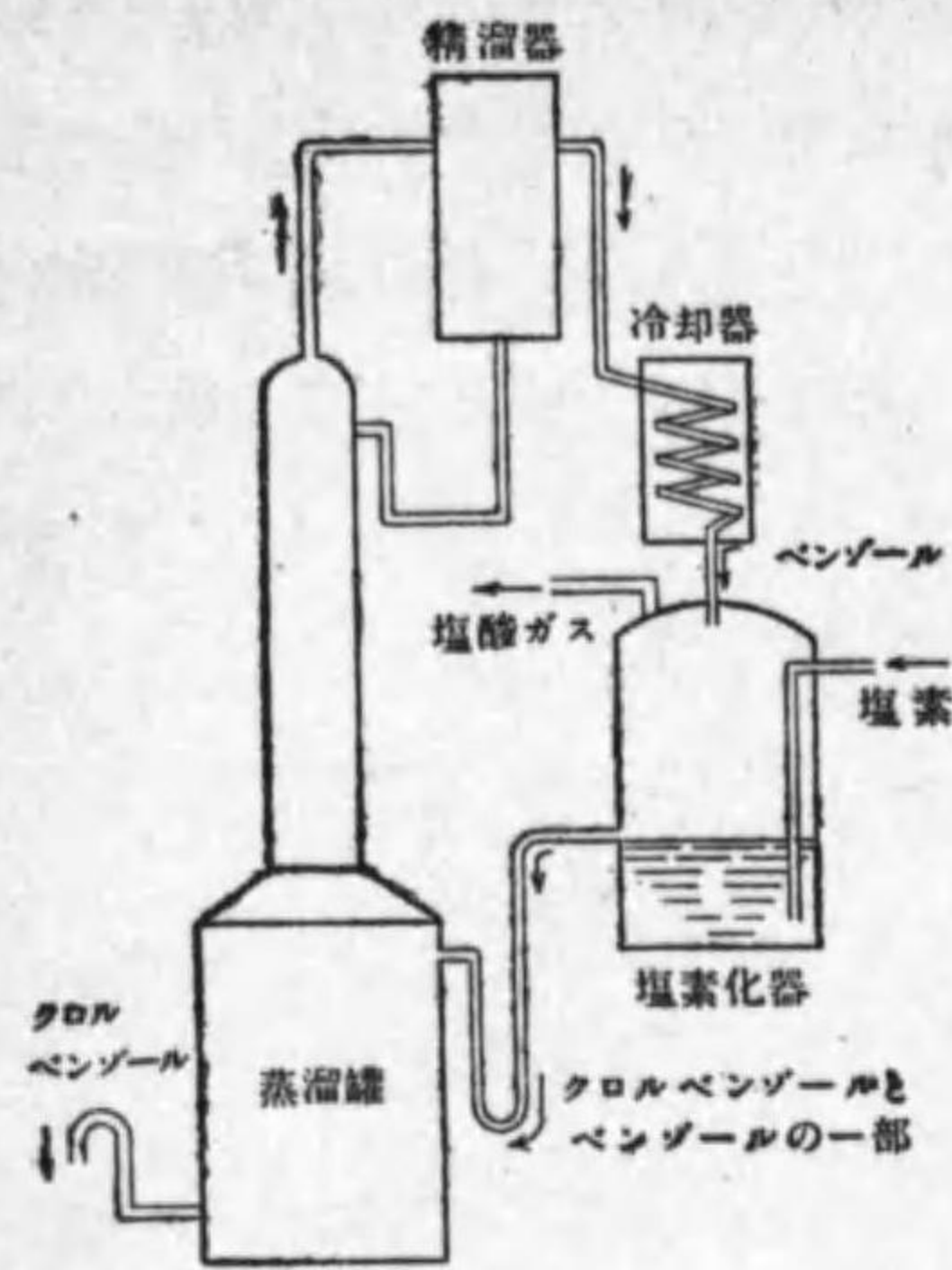


図 49 の 3

クロルベンゼン製造装置

生ずる鹽酸はガスとなつて出る故に、管により器外に導き水に吸収せしめる。生成するクロルベンゼンは反応器から溢流管により、未反応のベンゼンと共に蒸溜罐に送り蒸溜する。蒸溜するベンゼンは、冷却器を通し、反応器へ戻す。蒸溜塔にはクロルベンゼンが漸次濃縮される故、適當の時期に取り出す。一種の連続作業である。ベンゼンの一部を未變化のまま共存させると、p・及び o・ジクロルベンゼルの生成が少ない。併し少量に出来る

分は分溜で分ける。p・ジクロルベンゼンは有効な防虫剤である。

(2) 芳香族側鎖の鹽素化 側鎖例へば $-CH_3$ の水素を鹽素置換するには、光線、五鹽化磷、三鹽化磷等を觸媒とし、高温度を用ふる。

トルオールの鹽素化にては、圖 49 の 4 に示す如く、トルオールをその

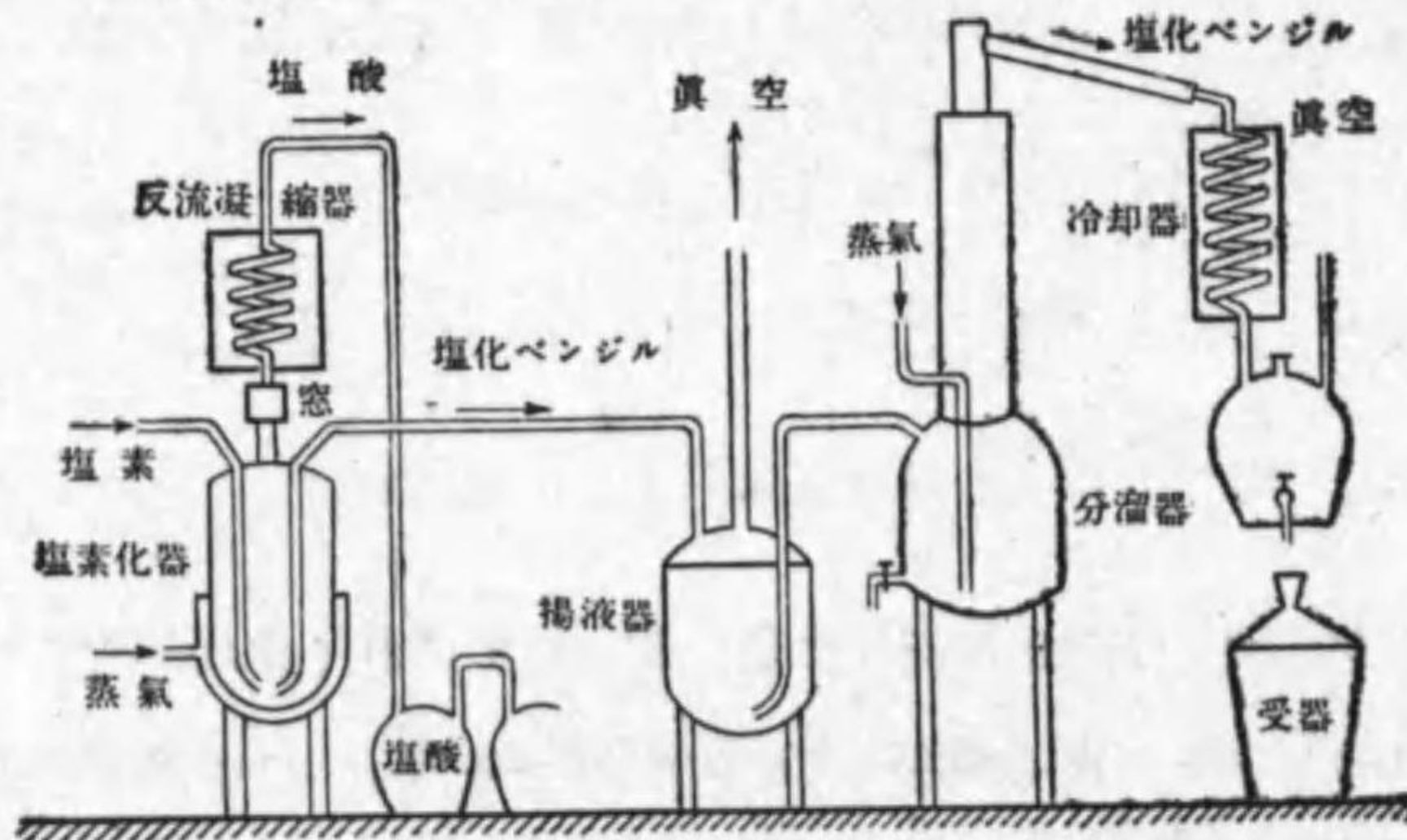
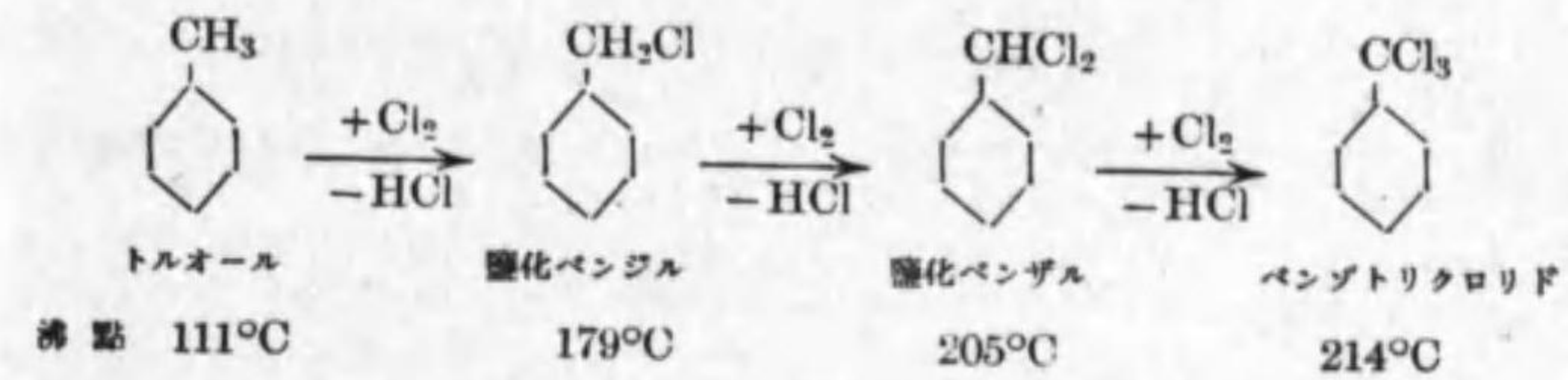


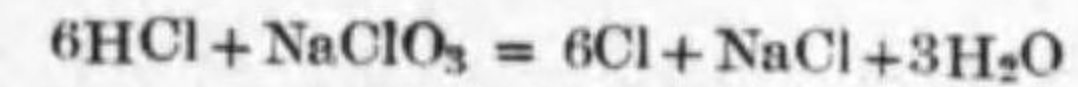
図 49 の 4 鹽化ベンゼン製造装置

1~3% の五鹽化磷と共に鉛張又は耐酸鐵の鹽素化器に入れ、二重壁に蒸氣を送り沸騰 (沸點 $111^{\circ}C$) せしめ、之に鹽素を通ずる。鹽酸は蒸溜し來る故に鹽酸受器に受け、之と共に蒸溜するトルオールは反流冷却器で凝縮し鹽素化器へ戻す。窓から見て排ガスが着色してゐれば、鹽素の送入が多すぎるのである。鹽素化終らば、真空を利用し、鹽化ベンゼンを揚液器に送り、更に分溜器に送り、分溜して溜分を受器に納める。

トルオールの鹽素化は鹽素量により次の如く進む。



尙鹽素化には



による發生機鹽素を用ふる法、五鹽化磷、晒粉を用ふる法などもある。

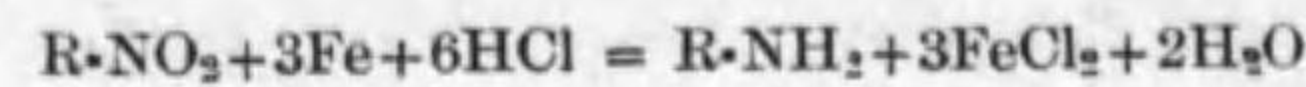
第 5 節 アミノ置換

アミノ置換は水素原子又は他の原子團をアミノ基で置換し、アミノ化合物を作るのであつて還元である。アミノ基は亞硝酸でチアゾ化合物 $R-N \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{X} \end{array}$ を生じ、又ハロゲン化合物と縮合しイミド $R-NH-R'$ を作り、更に酸化によりアジン $R \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{N} \end{array} R'$ を作り、染料として應用が廣い。アミノ置換法としては、ニトロ基の還元、ヒドロキシル基、スルフォン基、ハロゲン原子のアミノ置換、アゾ化合物の還元、芳香族水素の直接アミノ置換等がある。

(1) ニトロ基の還元 ニトロ基の還元には酸性で行ふ場合とアルカリ

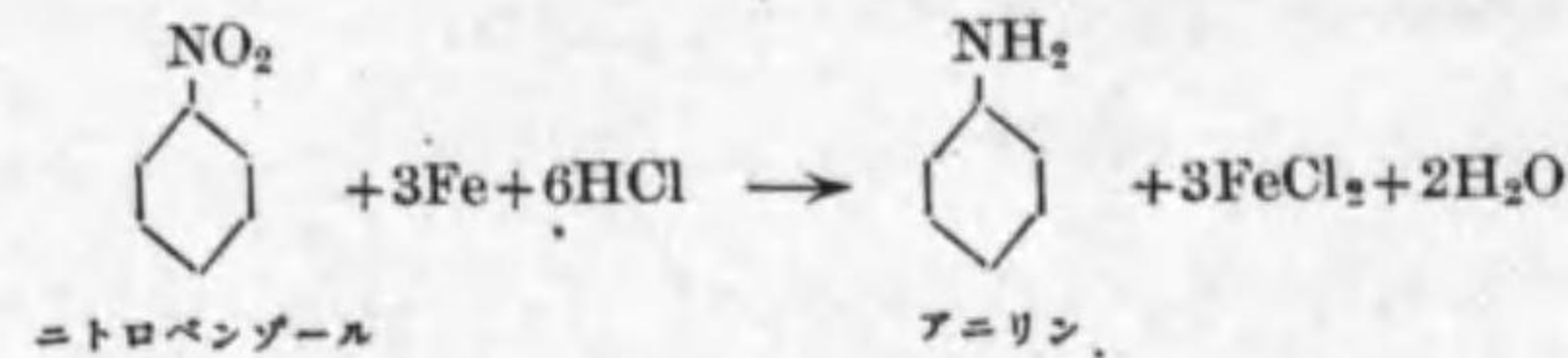
性で行ふ場合とある。

酸性還元には専ら鐵と鹽酸とが用ひられるが、その反應は大體



で表はされる。水素ガスとニッケル、銅等の觸媒との存在で 200°C 内外に熱する法や電解還元もあるが、實用される事は稀れである。

酸性還元の例としては、アニリンの製造



を擧げ得る。原料としてニトロベンゾール 458.5 kg, 粉碎鐵屑 500 kg, 濃鹽酸 45.5 l, 水 27.3 l を用ひ、圖 49の5 に示す装置を用ふる。1 はニトロベン

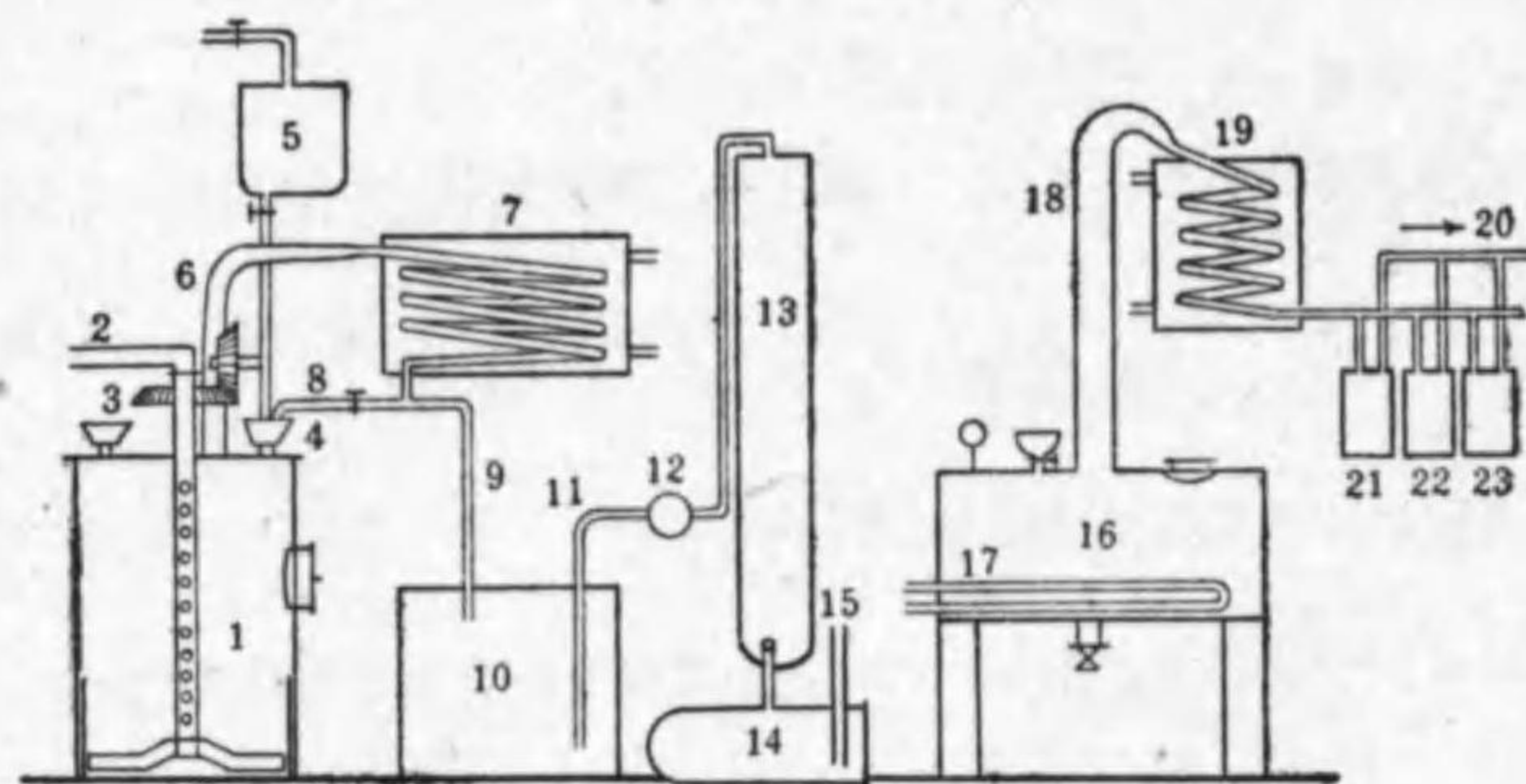


圖 49の5 アニリン製造装置

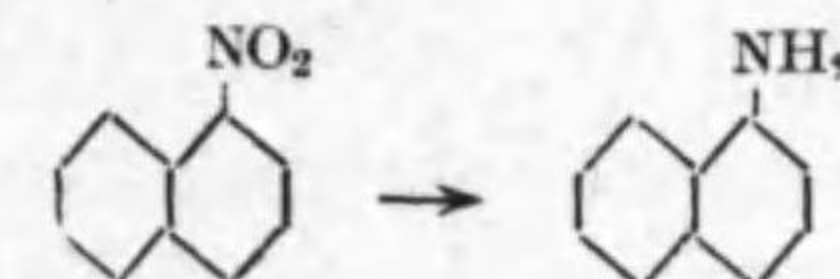
ゾールの還元槽で鑄鐵で作り、内容約 3000 l を有する。先づ之に送入口 3 から粉碎鐵屑 50 kg と濃鹽酸及水の全量とを入れる。而して管 2 から水蒸氣を送り、攪拌翼の軸から槽中へ噴出せしめて加温する。次で槽 5 のニトロベンゾールを細流として 4 から注入する。還元反應は直に起り、發熱し、水、

アニリン、ニトロベンゾール等が溜出するが、之等は管 6 から冷却器 7 に入り、凝縮して反應槽へ戻る。反應が進行すると共に、水蒸氣を減じ又は中斷し、殘部の鐵屑 450 kg とニトロベンゾールとを徐々に加へる。而して反應物が鹽酸に澄明に溶解し、ニトロベンゾールの油滴が認められなくなつたら、水蒸氣を 2 から盛に送入する。これまでに約 10 時間を要する。アニリンは蒸氣蒸溜され、6, 7, 9 を経て、受槽 10 に溜まる。このアニリンは水を伴ふ故に、分離塔 13 に送り静置せしめる。アニリンは水と別れて沈降する故に、之を揚液槽 14 に入れる。分離塔は數個を設けるを便とする。

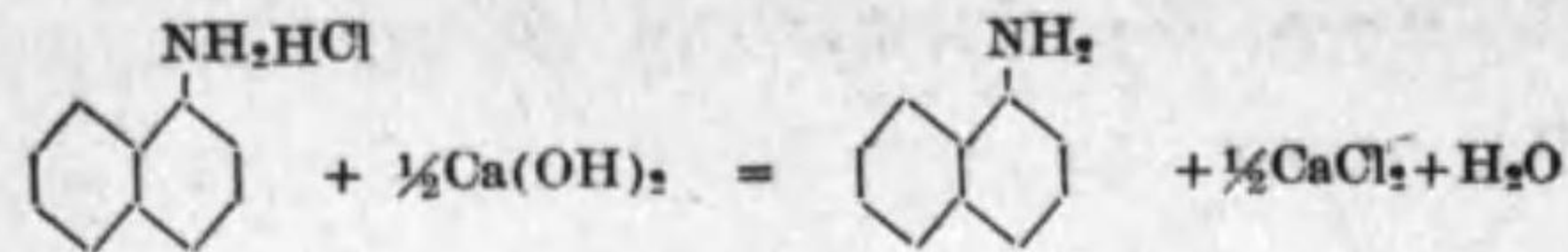
揚液槽のアニリンは尙水、ベンゾール其他を含有する故に、減壓蒸溜釜 16 に送つて分溜する。過熱蒸氣管 17 で罐内を約 170°C とし、真空装置に連絡する管 20 により全系を減壓とする。蒸溜する蒸氣は 18 から冷却器 19 を経て、受器 21, 22, 23 等に入る。

第 1 溜分	7%	アニリン及水
2	4	アニリン及ベンゾール
3	84	純アニリン油
4	5	アニリン、ニトロベンゾール又は同族體
	100	

次に α -ナフチルアミンの製造も酸性還元で行はれる。

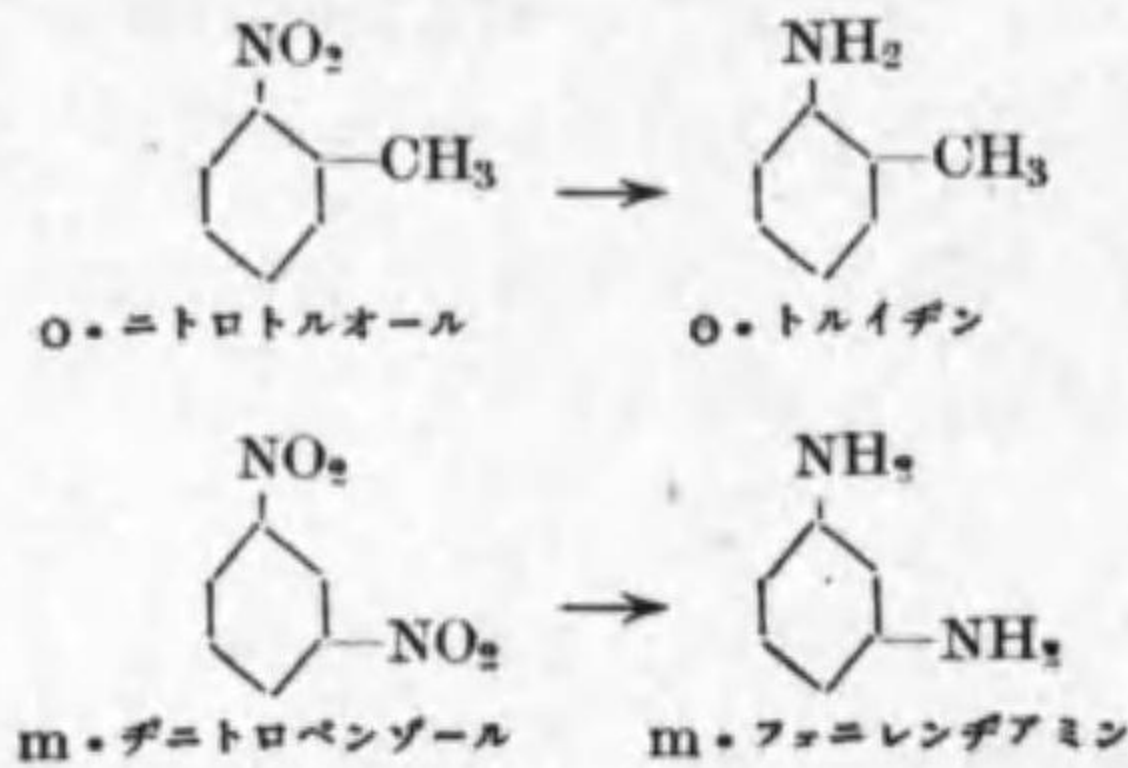


α -ニトロナフタリン 600 kg, 粉碎鐵屑 800 kg, 鹽酸 (25%) 40 kg を用ひアニリンと同主旨で還元する。但し還元温度が高すぎると、ナフチルアミンが更に還元してナフタリンになるので 50~55°C を用ふる。而して反應物を鹽酸に溶解し、ニトロ化合物が残存せざるに至らば、消石灰を加へ、鹽酸鹽をなすものを遊離し鹽基にする。



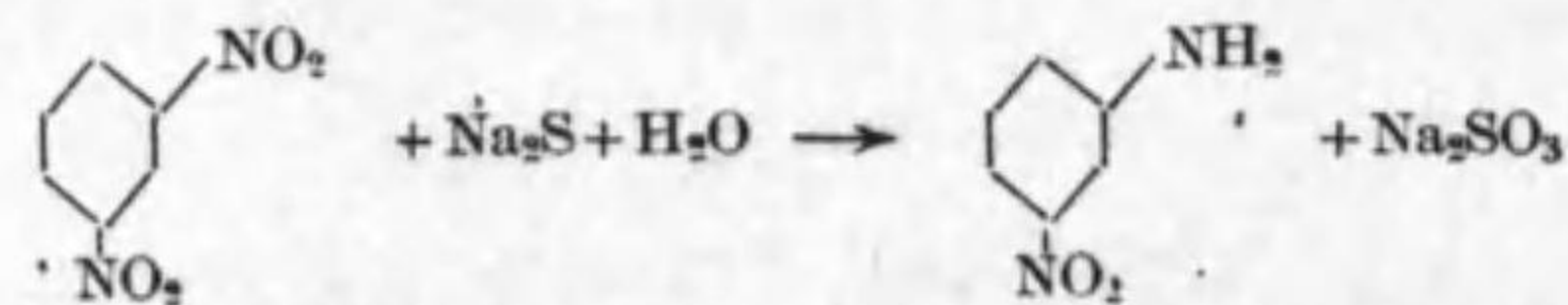
遊離したナフチルアミンを精製するには、その沸點が高く、301°Cであつて、アニリンの如く、蒸氣蒸溜では分溜し難いので、浅い密閉した鐵の平鍋に入れ、爐に掛けて、直火で熱し、鍋の中に250°Cの過熱蒸氣を送入して蒸溜し、冷却管を通して粗製α-ナフチルアミンとし、次で之を減壓蒸溜に附して純粹とする。純粹のナフチルアミンは融點50°Cである。

尙酸性還元の例として次のものを挙げ得る。



ニトロ基のアルカリ性還元によるアミノ置換には數種の方法がある。

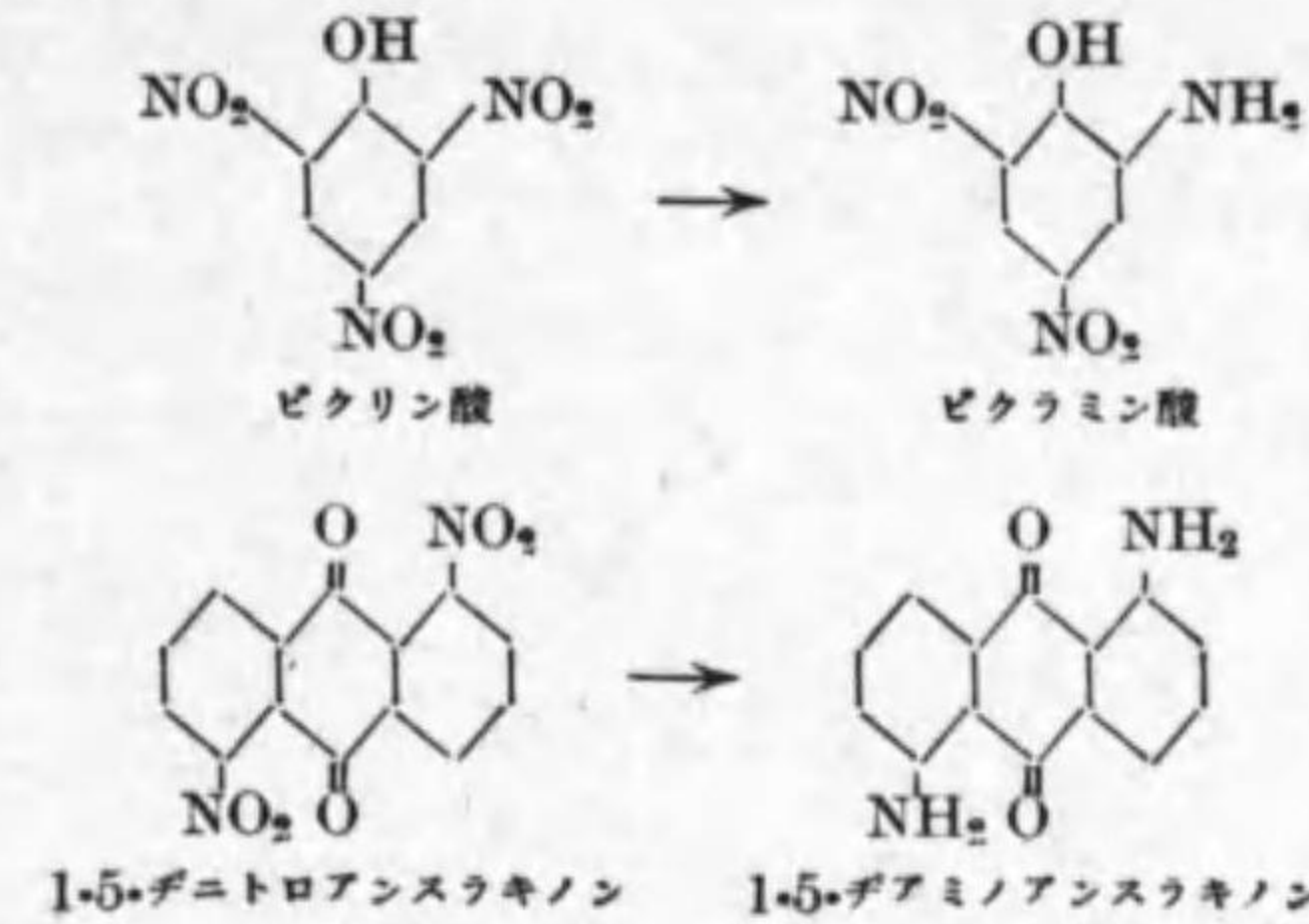
硫化ソーダによる還元は、反應が緩和であつて、部分的還元を行ひ得る。例へばチ又はトリニトロ化合物のニトロ基1個をアミノ基とする事が出来る。硫化ソーダをアルコールに溶解し、蒸氣二重壁を有する反應器に入れ、之にチニトロベンゾールを固体のまま、又はアルコールに溶解して加へ、2時間煮沸すると、



でニトロアニリンとなる。依てアルコールを蒸溜回収し、反應器に残るニ

トロアニリンと無機鹽とを水と共に攪拌し、無機鹽を溶解し去り、次で濾過しニトロアニリンを得る。

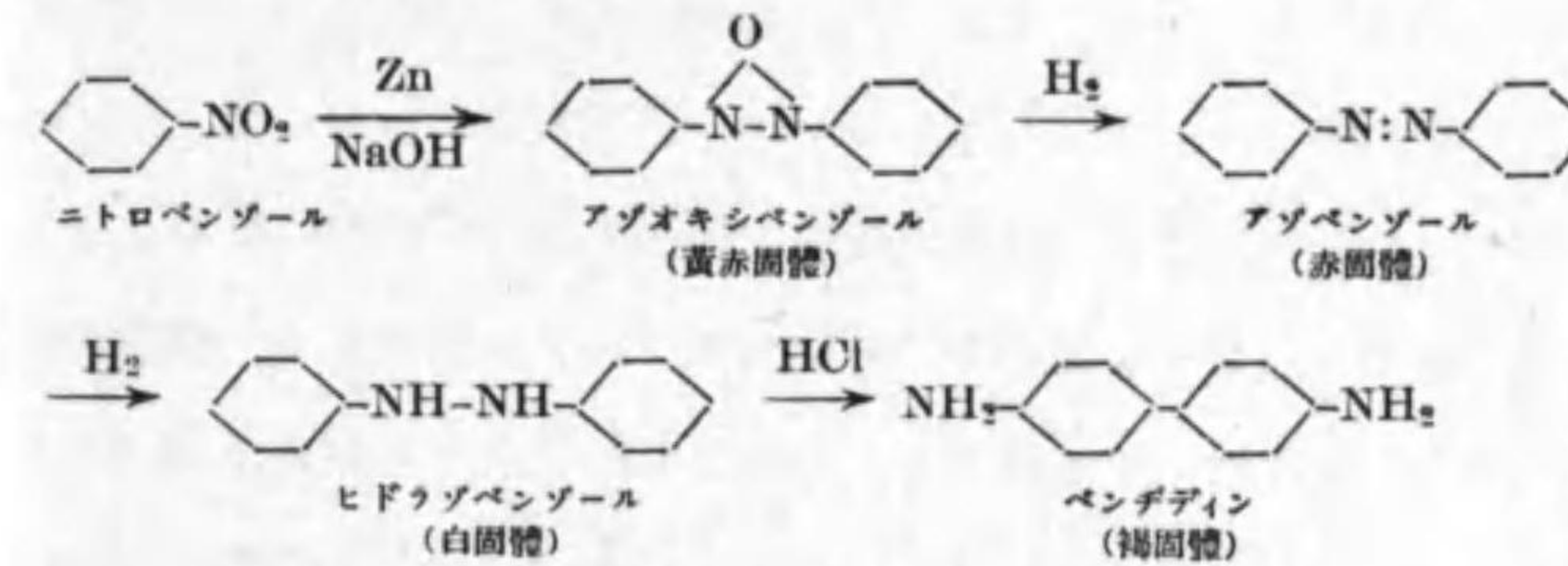
尙之と同様な方法で



等も得られる。

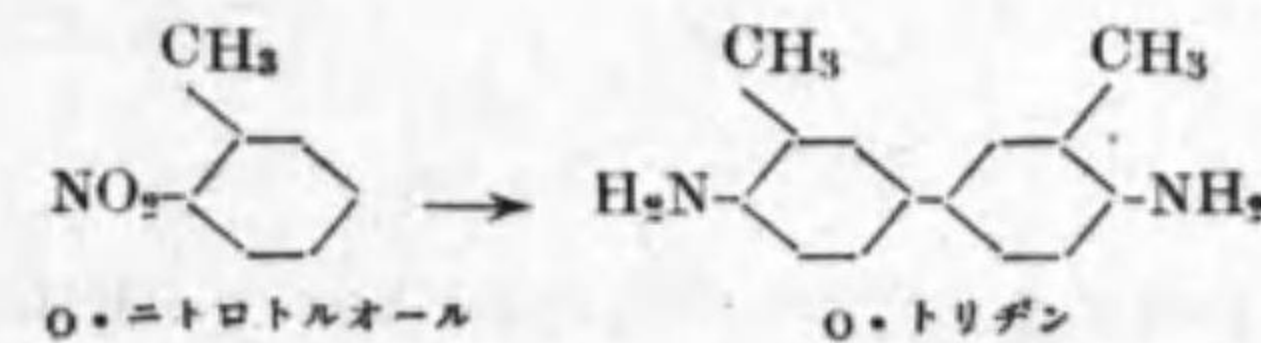
次に同じくアルカリ性還元で、亜鉛末と苛性ソーダとを用ふる法がある。

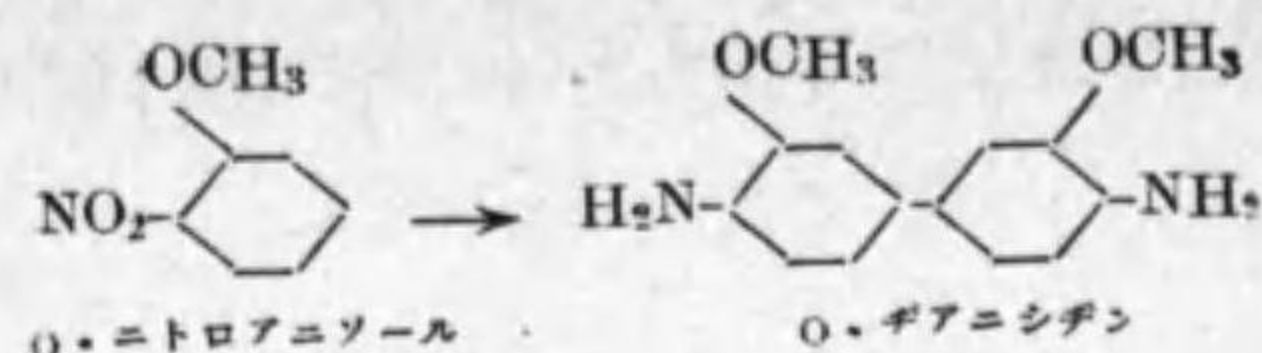
その一例は次の如くである。



鹽酸處理により、ヒドラゾベンゾールは分子内轉位を起しベンジジンとなる。

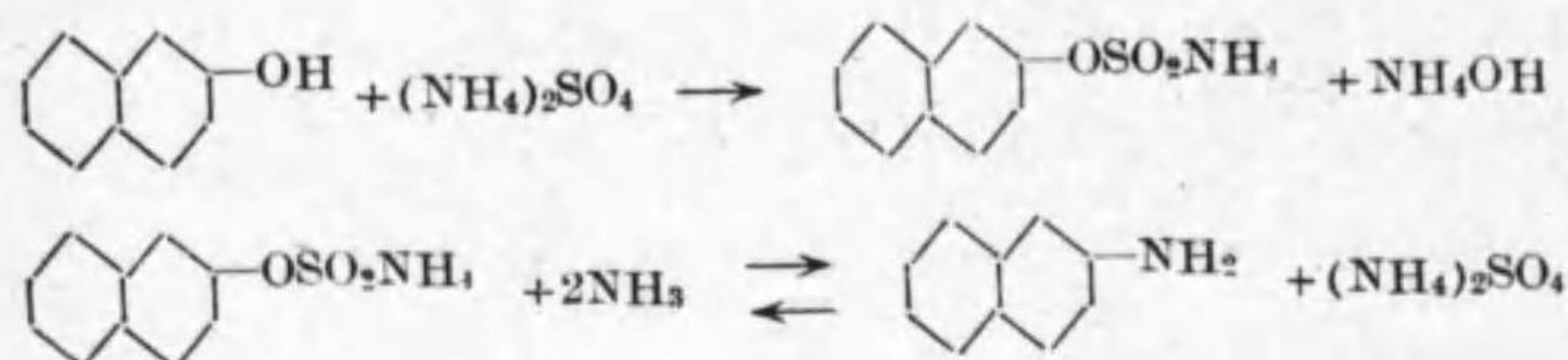
尙次の如き例もある。





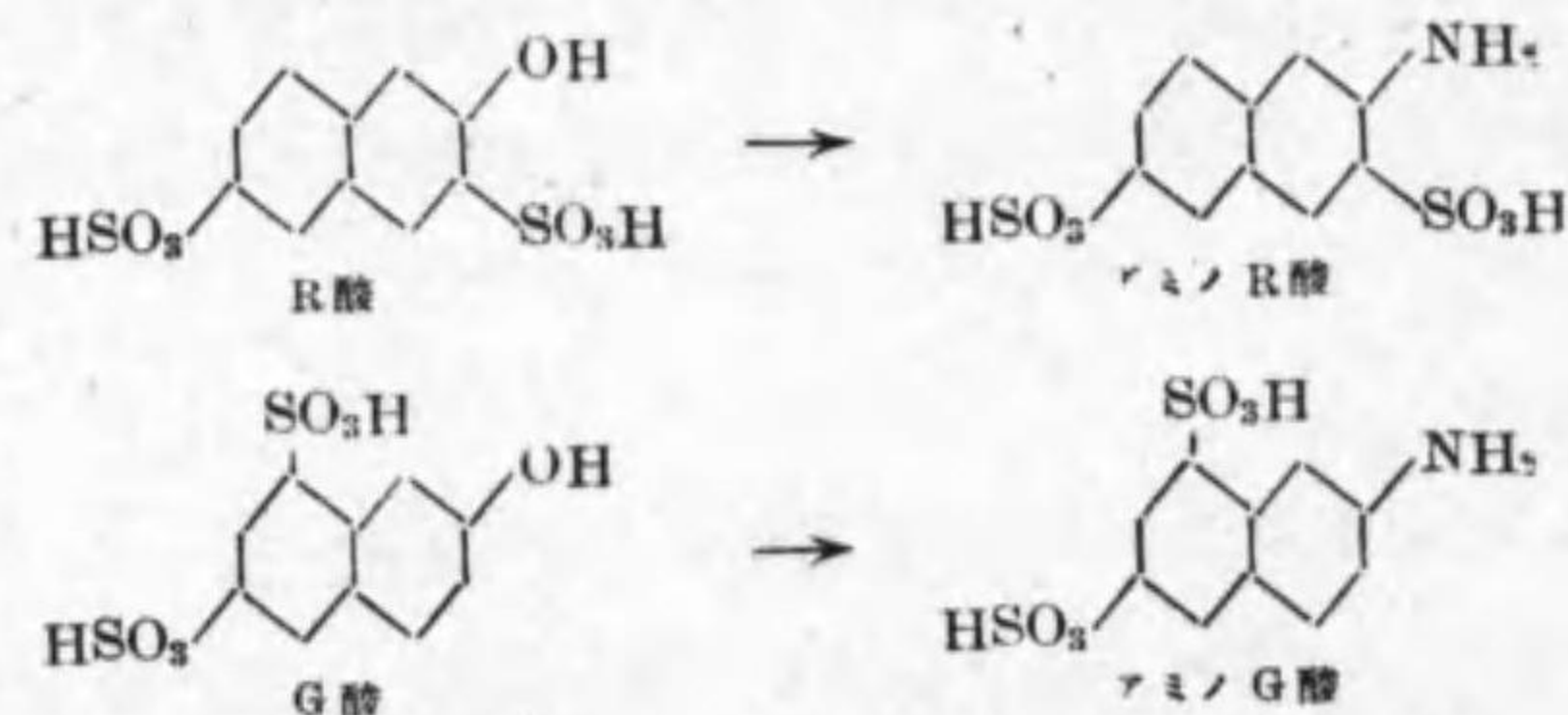
ベンジチン其他同類化合物はアゾ染料の原料として極めて重要である。

(2) **ヒドロキシル基のアミノ置換** ヒドロキシル基 R·OH は亜硫酸アンモニウム存在でアンモニア水と共に加熱すると、例へば β-ナフトールに於けるが如く、



にてアミノ置換が行はれる。

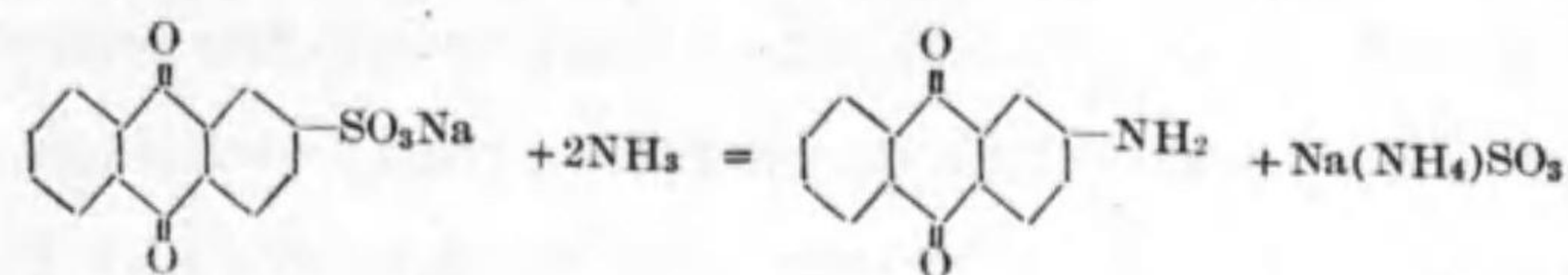
β-ナフトールの場合には、その 100 kg に対し (NH₄)₂SO₃ の 40% 溶液 150 kg, 20% NH₃ 水 100 kg を取り、加圧罐に入れ、油浴にて 150°C (約 10 気圧) で 8 時間熱する。生成したアミンは、之を鹽酸に溶解して、不溶の未變化ナフトールから分けた上、之に硫酸ソーダを加へ、硫酸 β-ナフトールアミンとして析出せしめる。又必要ならば炭酸ソーダと煮沸して、鹽基を遊離せしめ、減壓蒸溜に附して精製する。本法は次の場合にも應用出来る。



(3) **スルホン基のアミノ置換** 本法はアンモニアを以て、スルホン

基のアミノ置換を行ふものでアンスラキノン・スルホン酸に適用せられる。

例へばアンスラキノン・Z・スルホン酸ソーダを



の如くアミンとなす。實際作業では、アンスラキノン・Z・スルホン酸ソーダを過剰の濃アンモニア水(約 25% NH₃)と共に加圧罐に入れ、180~200°C (壓力 40~45 気圧) で 8~10 時間熱する。然るにこの際、上式にて示す如く亜硫酸鹽が出来、之がカルボニル基 >C=O に對し還元的副作用を呈し、收率を減するので、之を防ぐ爲め、MnO₂, Na₂Cr₂O₇ 等の酸化剤を加へ、亜硫酸鹽を硫酸鹽に變ぜしめるか、又は BaCl₂, CaCl₂, SrCl₂ 等のアルカリ土類金屬鹽を加へ、亜硫酸鹽を不溶性の BaSO₃, CaSO₃, SrSO₃ 等に變ぜしめる。

尚以上の外にハロゲン基のアミノ置換、芳香核の水素の直接アミノ置換等もあるが、特種の場合に有要である。

第 6 節 ヒドロキシル基置換

芳香族の核炭素にヒドロキシル基 OH を結合せしめ、フェノール類を作るには、酸化によつて、水素を直接に水酸基となす事も出来るが、之はアンスラキノン誘導體の如き特別なものに限られ、一般には芳香核にスルホン基、アミノ基、ハロゲン基、ニトロ基等を入れ、次で之等を OH 基で置換する。

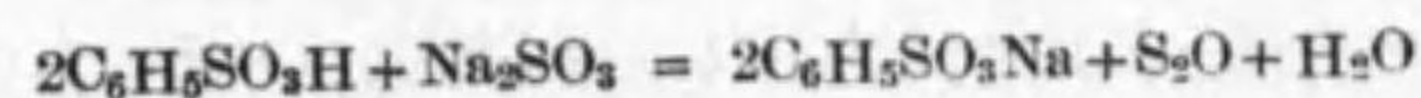
(1) **スルホン基のヒドロキシル置換** スルホン基のヒドロキシル基置換は、フェノール類の製造に用ひられる最も普通の方法であるが、之には専らアルカリ熔融を用ふる。而してアルカリ熔融には、固體苛性ソーダと共

に常圧で高温熔融する方法と、苛性ソーダ水溶液と共に、加圧の下で加熱する方法とある。

(a) 固体苛性ソーダ法 本法では、原料のスルホン酸中のスルホン基は、全部ヒドロキシル化される。本法の著例としては、ベンゾール・スルホン酸からフェノールを、ベンゾール・チスルホン酸からレゾルシンを、又ナフタリン・スルホン酸から β ・ナフトールを作る場合を挙げ得る。

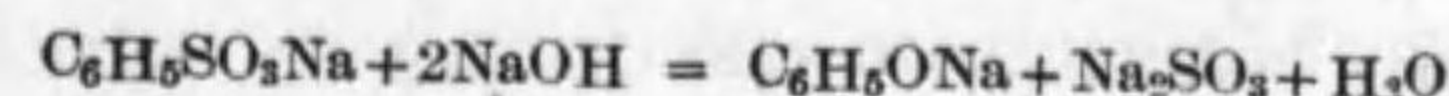
ベンゾール・スルホン酸からフェノール、即ち石炭酸を合成する方法は極めて重要である。石炭酸は近年合成樹脂の原料として多量に需要され、コールタールから採取したのみでは不足なので、ベンゾールから盛に合成されるに至つた。ベンゾールからのスルホン酸の製造は既に前述したが、次に重複を顧みず、Dennis and Bull (Ind. Eng. Chem., 10, 738, 1918) の方法を述べる事とする。

スルホン化器 4 個を設備し、之に硫酸を入れ、器底の有孔管からベンゾールを送入し、細滴として硫酸中を上昇せしめる。然る時は生成するベンゾール・スルホン酸は過剰のベンゾールに溶解して止る。硫酸は濃度 98% のものを用ひ、之を第 1 スルホン化器に送入し、第 2, 第 3 を経て第 4 器へ流れしめる。第 4 器から 77% となつて出るが、この濃度ではスルホン化力が無いので、濃縮して 93% とし、更に發煙硫酸を加へ、98% となしで再用する。ベンゾールは酸の流れる方向と對流的に第 4 器から 3, 2, 1 の器へと流れしめる。然る時は最後に約 2% のスルホン酸を含有してスルホン化器を出る故、之を 3 個の洗滌槽で水洗し、スルホン酸を水に溶解して取り、亞硫酸ソーダで中和する。



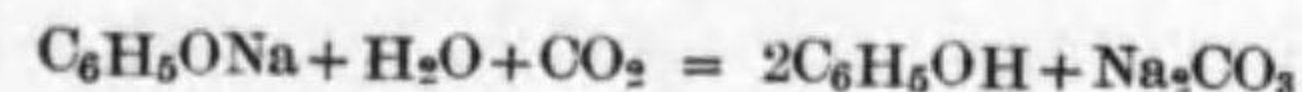
ベンゾール・スルホン酸ソーダ溶液は濃縮し、320~350°C にて熔融苛性

ソーダに流入せしめ、フェノール・ナトリウムを作らしめる。



熔融物は一定量の水に溶解し、フェノール・ナトリウムのみを溶解せしめる。亞硫酸ソーダは濕潤した固体として残る故、洗滌乾燥して再用する。但し生成せる量の半分でよい。

次でフェノール・ナトリウムは炭酸ガスで分解し、フェノールにする。



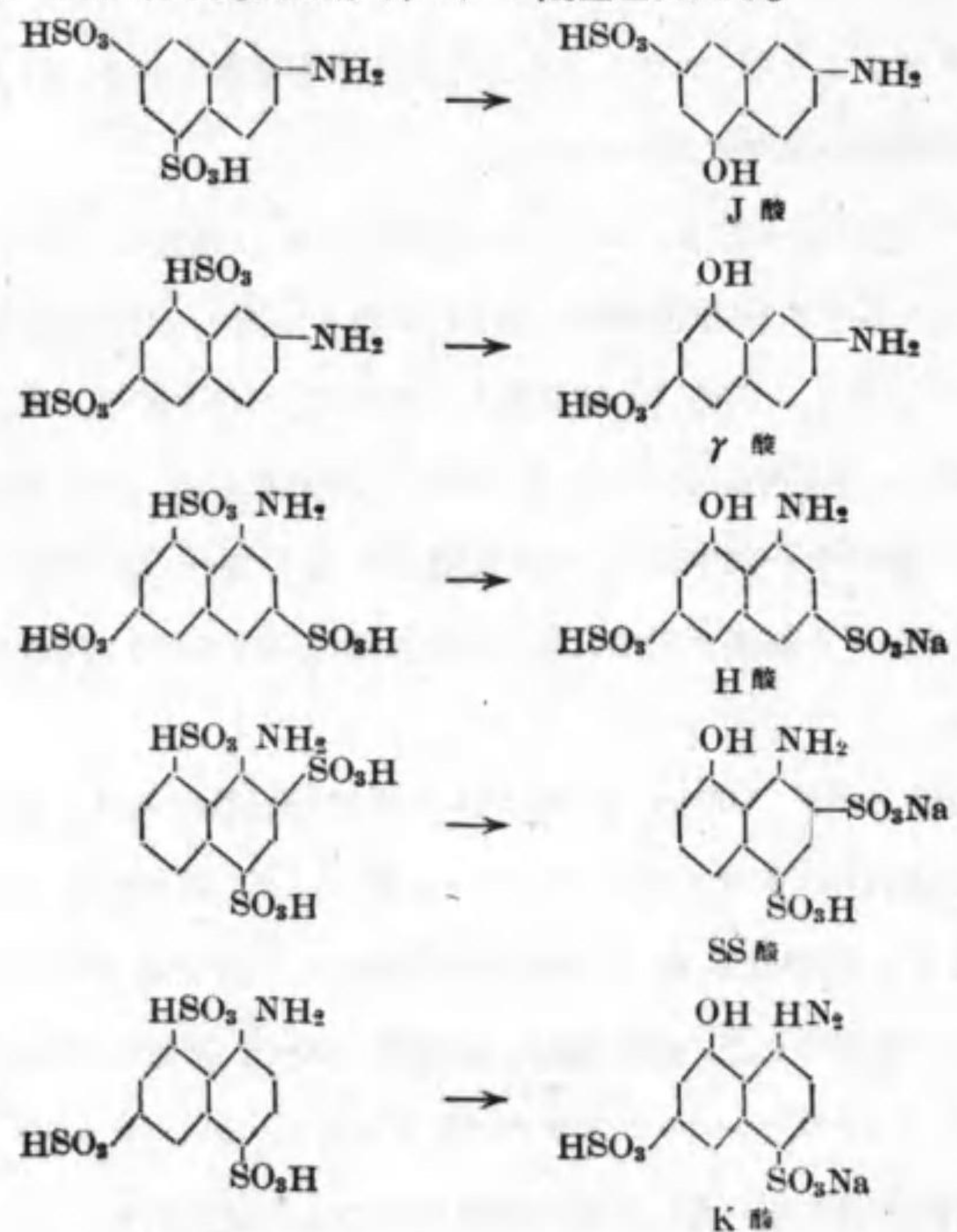
フェノールは上層に分れる故取り出して蒸溜する。炭酸ソーダは苛性化して再用する。

次にナフタリンより β ・ナフトールを作る方法も有名である。 β ・ナフトールは各種合成染料の原料に用ひられる。

ナフタリン 128 kg を取り、スルホン化釜に入れ、直火で 160°C で熔融し、攪拌しつつ、ボーマ 66 度濃硫酸 140 kg を徐々に加へ、漸次温度を上昇せしめ、180°C となし、前後 10 時間熱し、スルホン化を終る。次で釜内容物を壓搾空気で、木桶中の水 900 l 中に送り、溶解せしめ、無水炭酸ソーダ 40 kg を加へ、酸性を一部中和し、更に食鹽 180 kg を加へ、強く攪拌し、 β ・スルホン酸ソーダを結晶析出せしめ、之を加壓濾過機に送り、濾別捕集し、乾燥粉碎する。

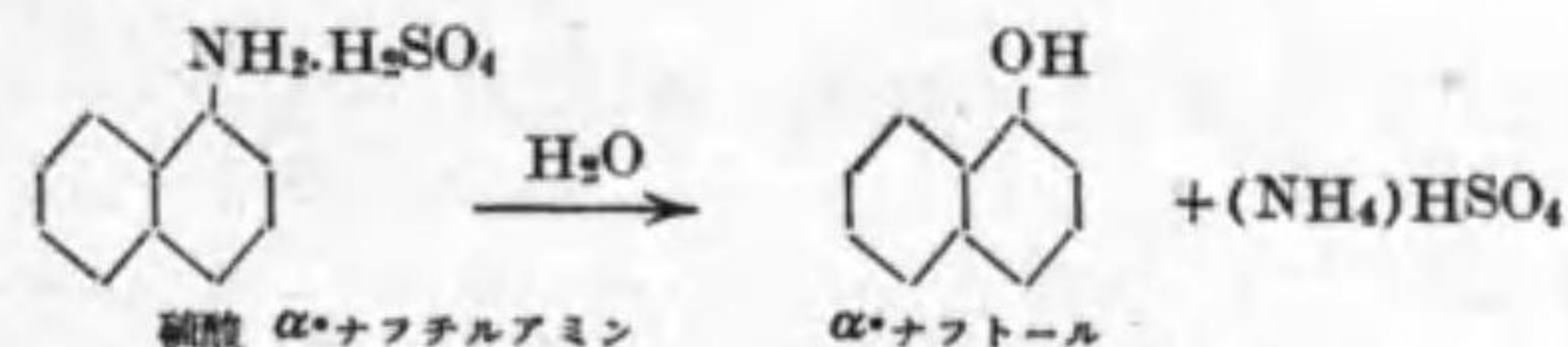
次で固体苛性ソーダ 100 kg を水 20 l と共に熔融釜に入れ、直火にて 280°C とし、之に β ・ナフタリン・スルホン酸ソーダの乾燥粉末 160 kg を加へ、温度を上して 300°C とし、約 5 時間攪拌し、次で水 2000 l を入れた水槽に移し、溶解せしめ、温き間に、濃鹽酸 100 kg を加へ、NaOH を中和すると共に、 β ・ナフトール・ナトリウムをも中和し、 β ・ナフトールを析出せしめ、放冷後濾別する。而して更に減壓蒸溜により精製する。

(b) 苛性ソーダ溶液による溶融 本法は 30~65% NaOH 溶液を用ひスルフォン酸鹽を加壓罐中で 180~210°C に壓熱するもので、その特徴は、チ又はトリスルフォン酸のスルフォン基 1 個のみを選択的に OH 基となし、残りを不變化のまゝに止めるにある。主としてナフタリン系スルフォン酸に應用される。但しヒドロキシル基で置換されるスルフォン基は α 位置のもので、 β 位置のものは安定である。又 α 位置にアミン又はヒドロキシル基の既存するものでは、8 位置のスルフォン基が最も變化し易く、5 位置之に次ぎ、 β 位置にアミン又はヒドロキシル基のあるものは、4 位置のスルフォン基が最も變化し易く、5、8 位置之に次ぐ。



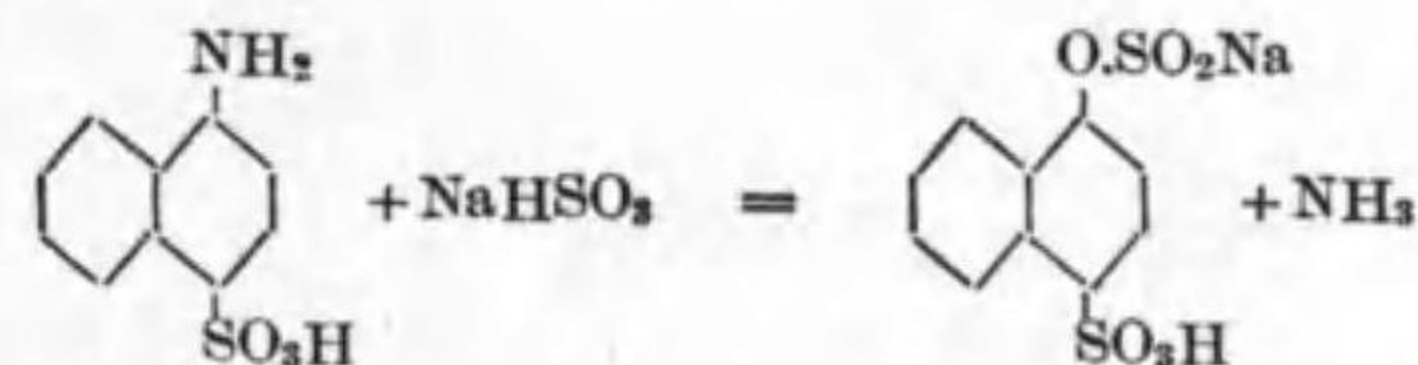
(2) アミノ基のヒドロキシル置換 アミノ基を $R.NH_2 \rightarrow R.OH$ に變ずるには、加水分解法、重亞硫酸法、チアゾ法等がある。

加水分解法では、アミノ化合物を酸又はアルカリの存在で、水と共に加壓罐に入れて熱する。實例に就て示すと、 α -ナフチルアミンを硫酸の存在で、200°C に壓熱すると、

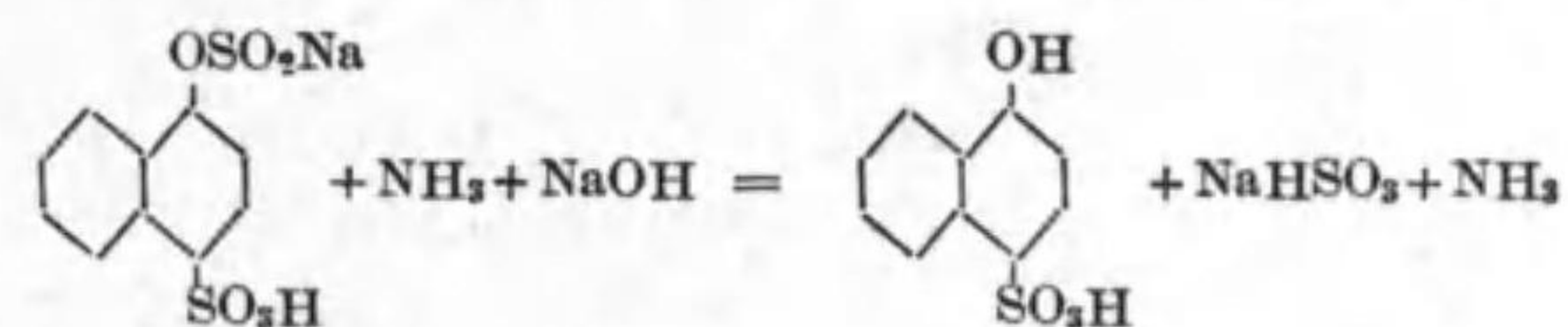


で α -ナフトールが出来る。 α -ナフトールは、そのスルフォン酸をアルカリ熔融しても出来るが、その場合には β -ナフトールも出来るので採用し難い。

重亞硫酸鹽法では、實例で示すと、ナフチオン酸を濃亞硫酸ソーダの濃厚溶液と煮沸し



とし、次で之に苛性ソーダを加へ、弱アルカリ性とし煮沸すると、



にて、NW 酸が出来る。

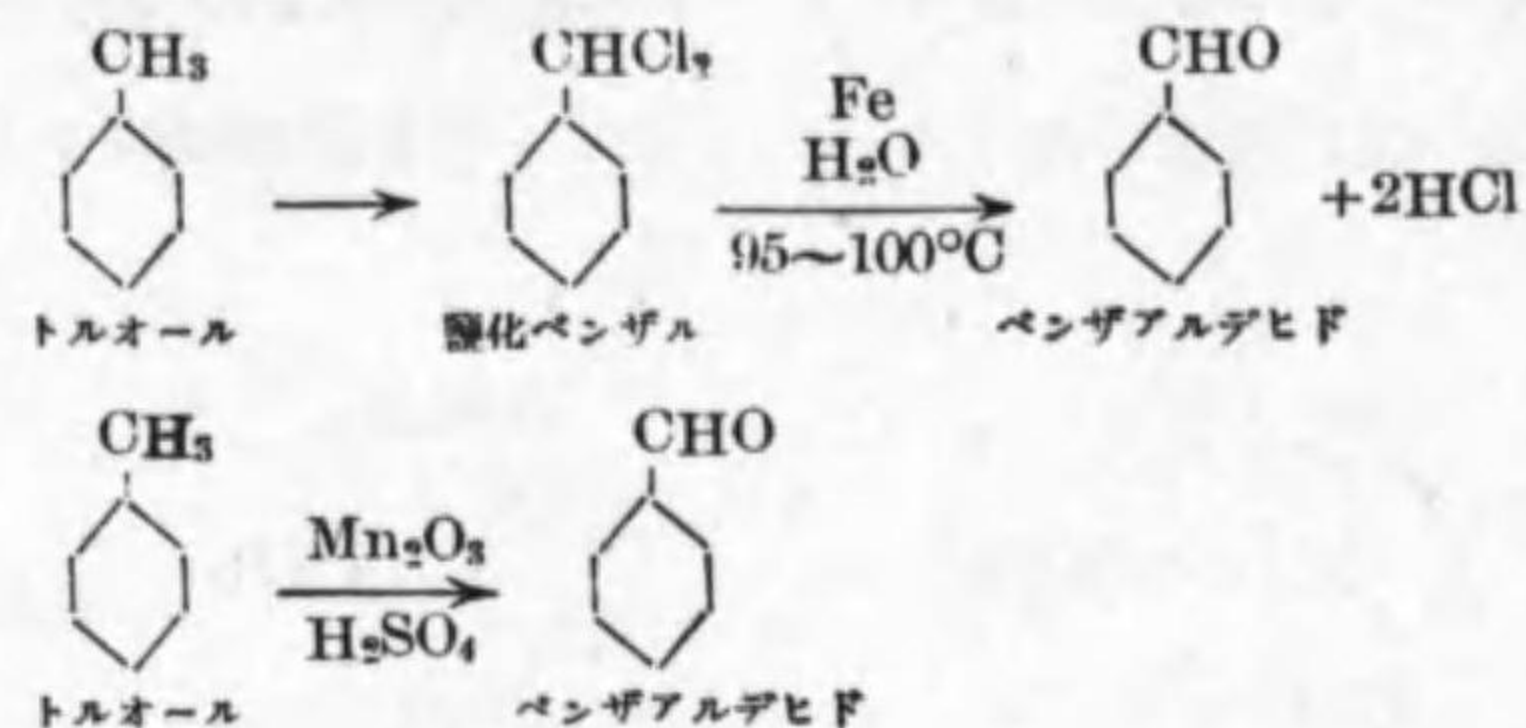
(3) ハロゲン原子のヒドロキシル置換 ハロゲン原子はアルカリ熔融によりヒドロキシル基に變ずるが、一般には高温高壓を要して實用にならぬ。併しハロゲン原子のオルト及パラの位置にニトロ基のあるものはアルカリと煮沸してヒドロキシル基となる。

(4) **ニトロ基のヒドロキシル置換** 本法はアンスラキノン系に行はれる。消石灰を用ひ高温に熱する。

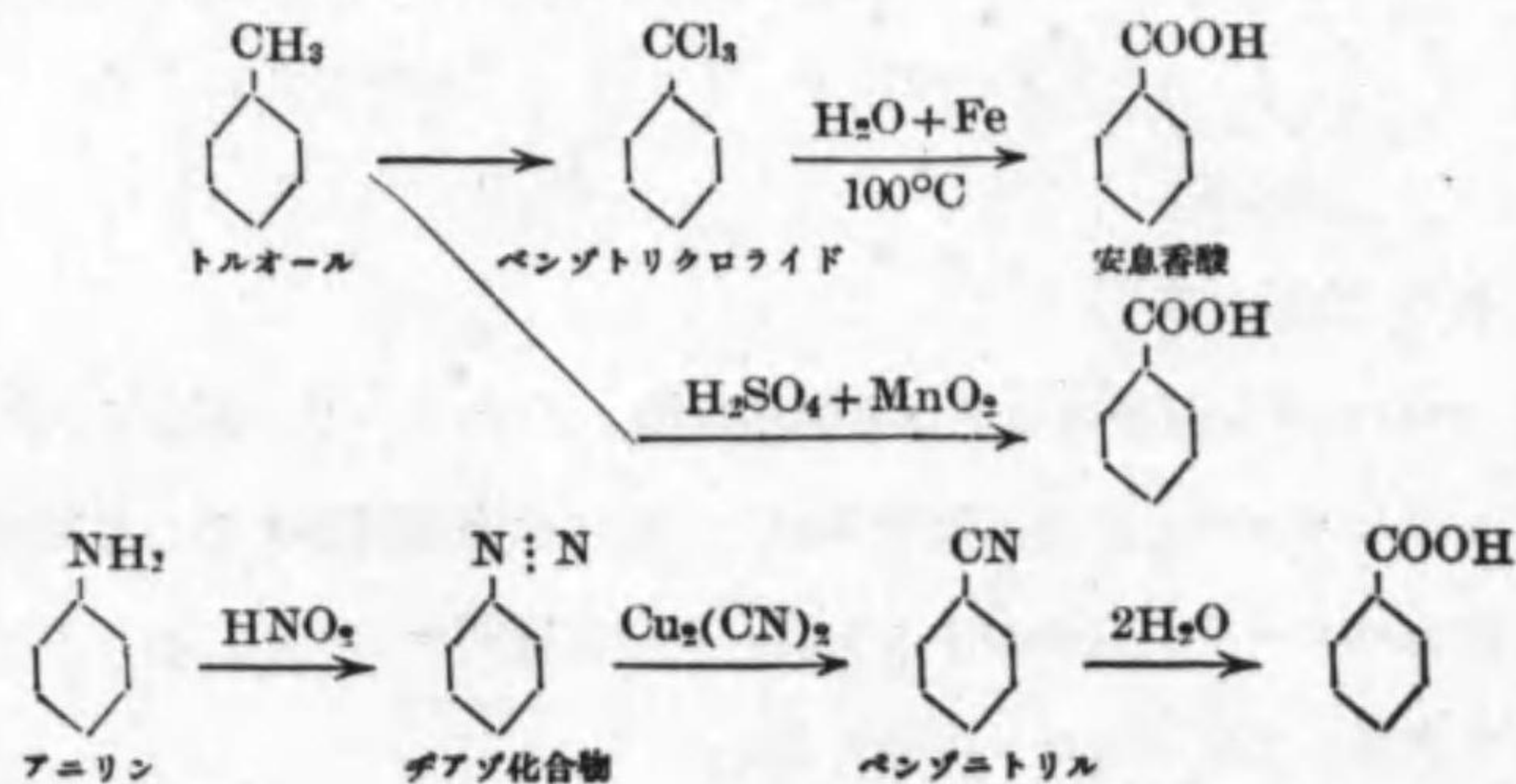
第7節 アルデヒド、カルボキシル、ケトン等

アルデヒド $R-C(=O)-H$ カルボキシル $R-C(=O)-OH$ ケトン $R-O-C(=O)-R'$ 等は何れも共通の構造を有し、而もその或物は、染料其他の中間物として極めて重要である。

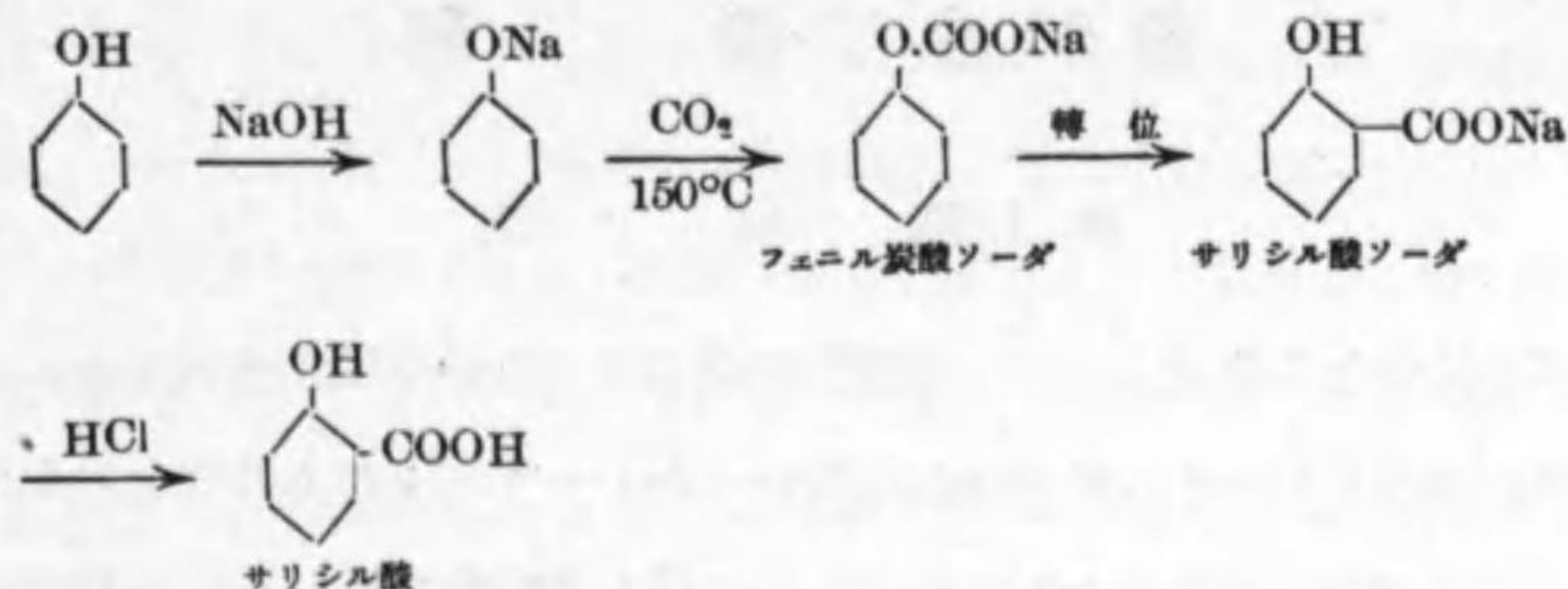
(1) **アルデヒド** アルデヒド類の中で、ベンザルデヒドは最も重要であるが、次の方法で作られる。



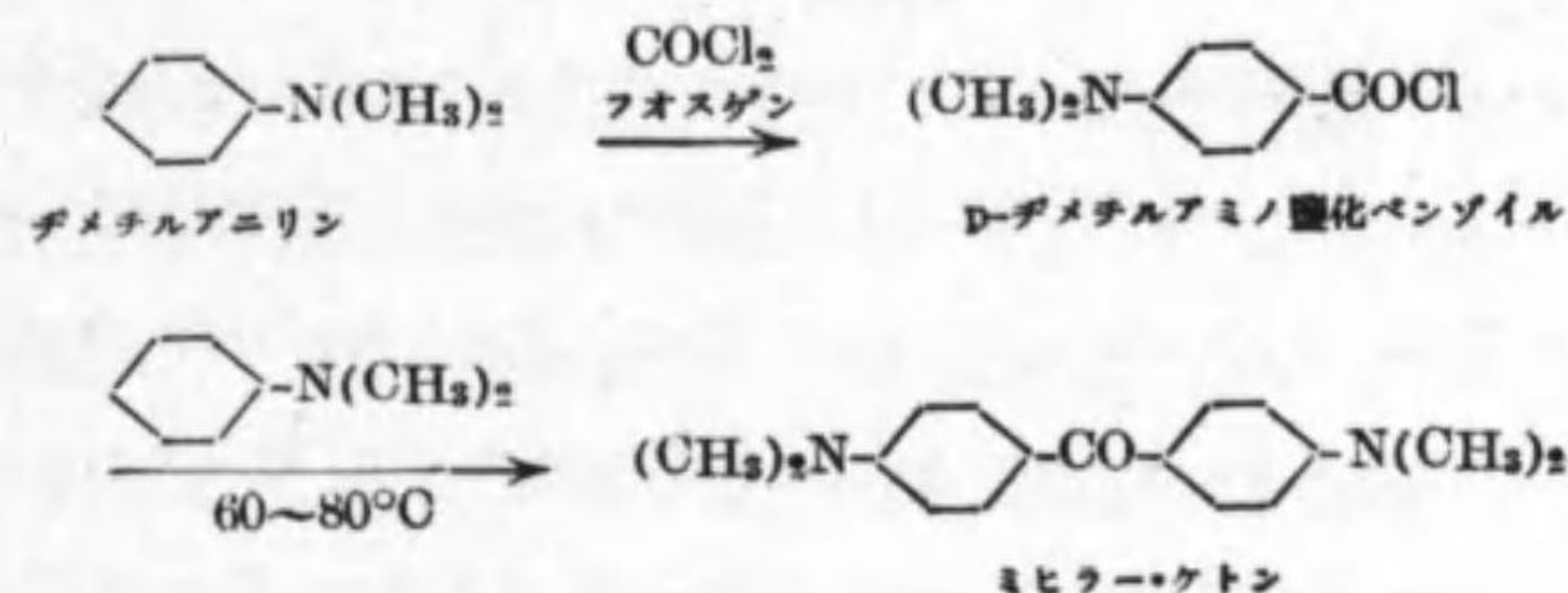
(2) **カルボキシル** カルボキシルは、その重要な安息香酸を例に取つて示すと、次の諸法の如く作られる。



(8) **オキシカルボキシル** 最も重要なサリシル酸は次の如く作られる。



(4) **ケトン** ミヒラー・ケトンは中間物として著名だが、次の如く作られる。



第 50 章 染 料

第 1 節 總 說

染料は適当な方法によつて、繊維に染着する有色の有機化合物である。

染料は數千年の昔から使用されてゐた。かのエチプトの木乃伊を包んだ麻布は、藍で染色してあると云はれてゐる。併し昔の染料は、何れも動植物から採取したものであつて天然染料に屬する。尤も礦物から採取した所謂顔料も、同一の目的に使用されてゐた。

然るに 1856 年英國のパーキン Perkin 氏はトルイヂンを含む不純のアニリンを酸化し、紫色の染料マウヴェンを作り、染料合成の發端を作つたが、次で 1859 年にフェルグイン Verguin 氏はフクシンを、1863 年にホフマン Hofmann 氏はアニリン・ブリウを、1869 年にグラーベ・リーベルマン Graebe 及 Liebermann 氏はアリザリンを、1874 年にバイヤー Baeyer 氏はフタレインを夫々合成し、染料合成の基礎が築かれるに至つた。次で 1876 年にアゾ染料、1884 年に綿染料、1893 年に硫化染料が夫々發明され、1897 年に至り、遂に藍が合成されるに及び、染料の合成は、有機化學の中心を成すと共に、有機化學に一段の進歩をもたらすに至つた。

然るに他方染料製造工業を見ると、染料が最初に合成されたのは、英國であつたが、之が工業として發達したのは獨逸であつた。即ち獨逸に於ては、既に 1860 年以來、次の諸染料會社が設立されたのであつた。

設立年號	社 名
1860	Die Farbenfabriken vorm Fr. Bayer & Co.
1865	Die Badische Anilin-und Sodafabrik

1862 Die Höchster Farbwerke

尙この外に Cassella & Co., Kalle & Co., Akt-Ges. für Anilin-Fabrikation (Agfa), Weiler-ter-Meer, Griesheim-Elektron 等の小會社も出來た。

斯くして獨逸の染料工業は、世界的に大發展をなし、その製品は、世界到る所の市場に進出し、英、米、佛を初め各國は、獨逸染料の蹂躪に對して、手も足も出ない状態となつた。獨逸の化學工業は、實に染料工業を中心として興隆繁榮したと云つてよいのである。

然るに上記の 8 會社は歐洲大戰中、1916 年に、Interessengemeinschaft (I.G.) を組織し、1925 年に至り、その組織を強化し、I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft の名稱の下に、一會社としての組織を形成するに至つた。I.G. 會社は、今日に於ても世界最大の染料會社であるが、染料以外に、各種の化學工業を經營し、化學工業會社としても、世界最大と稱し得られる。

獨逸の染料工業が、異常の發達を遂げた間、各國は拱手傍觀してゐたのであつたが、歐洲戰爭が勃發し、獨逸染料の輸出が杜絶し、各國何れも染料飢饉に蓬着するや、染料自給の必要に迫られると共に、この機會に於て、染料工業の自立を計らうとし、染料工業の建設に邁進したのであつた。而して 1931 年には、獨の生産 67,000 トンに對し、米、英、佛、日は、夫々 37,887; 22,054; 11,058; 9,659 トンを生産するに至つた。

偕翻つて本邦の染料工業に就て見ると、合成染料の輸入が始めて統計に現はれたのは明治 16 年であつて、その量は 69 トン、137 萬圓であつたが大正 2 年には 5,700 トン、800 萬圓となつた。而も數量の 88%、金額の 90% は獨逸から輸入されたのであつた。併し當時に於ては、染料合成は至難な工業であつて、本邦では到底成立し得ないものと考へられ、二、三の小工場はあつたが、大資本を以て之が企業を試みるものはなかつた。

然るに大正3年8月、世界戦争が勃發して、獨逸染料の輸入が杜絶したので、止むなく米國染料を輸入したが、その數量は僅少で、需要を満す事が出来ず、染料の市價は數倍、十數倍に暴騰し、染色業者は非常に苦んだのであつた。そこで、先以て、染料補給の必要に迫られたが、他面に於て、染料工業は爆薬、毒ガス、醫藥品等の製造と直接密接な關係があつて、國防上缺く可らざるものなので、その確立を急務とする事が官民有識者に依て稱へられるに至つた。そこで政府は大正4年6月、染料醫藥品製造獎勵法を發布し、コールタール誘導體である染料、醫藥、香料、並に火薬原料であるグリセリンの製造を大正5年4月から向ふ10ヶ年間、國費を以て、補助する事に決したが、その結果、日本染料會社の設立を見るに至つた。そしてこれと共に他方には、三池染料工業所、由良染料、帝國染料等の會社も出現した。併し之等の會社は、大正8年11月世界戦争が終熄すると共に襲來した經濟界の不況と、獨逸染料の復活とによつて、非常な苦境に陥つたので、政府は、大正9年に染料の關稅引上を行ひ、大正13年6月に、獨逸染料の輸入を禁止し、更に大正14年10月には、補助期間が経過した後に於ても、品種を指定して、それが商品化された最初の2年間、獎勵金を附與する補助法を制定した。勿論本法は日本染料會社以外の會社にも及ぼされた。

斯くして我が染料工業は、政府補助と、染料製造に従事する學者、技術者の至大な努力とによつて、漸次發達するに至つたが、昭和6年12月金輸出再禁止が行はれるや、染料の輸入は激減し、輸出は激増し、我が染料工業は、自立し得るに至つたばかりでなく、多額の輸出をなすに至つたのである。

第2節 染料の資格的性質

染料の合成は、石炭乾溜生産物のベンゾール、ナフタリンその他の化合物に硝化、スルホン化、アミン化、チアソ化、酸化、ヒドロキシル化を初め種々の化學反應を應用し、種々の中間體を作り、之等に更に各種の化學反應を應用して行はれるものであつて、その製造法は甚だ煩雜であるが、併し理論的に行ひ易く、技術的要素の多い他の化學工業に比すれば、むしろ學問的と云ふ事が出来る。

染料の合成及びその使用に當つては、化學構造と色との關係を先づ以て明らかにする必要がある。

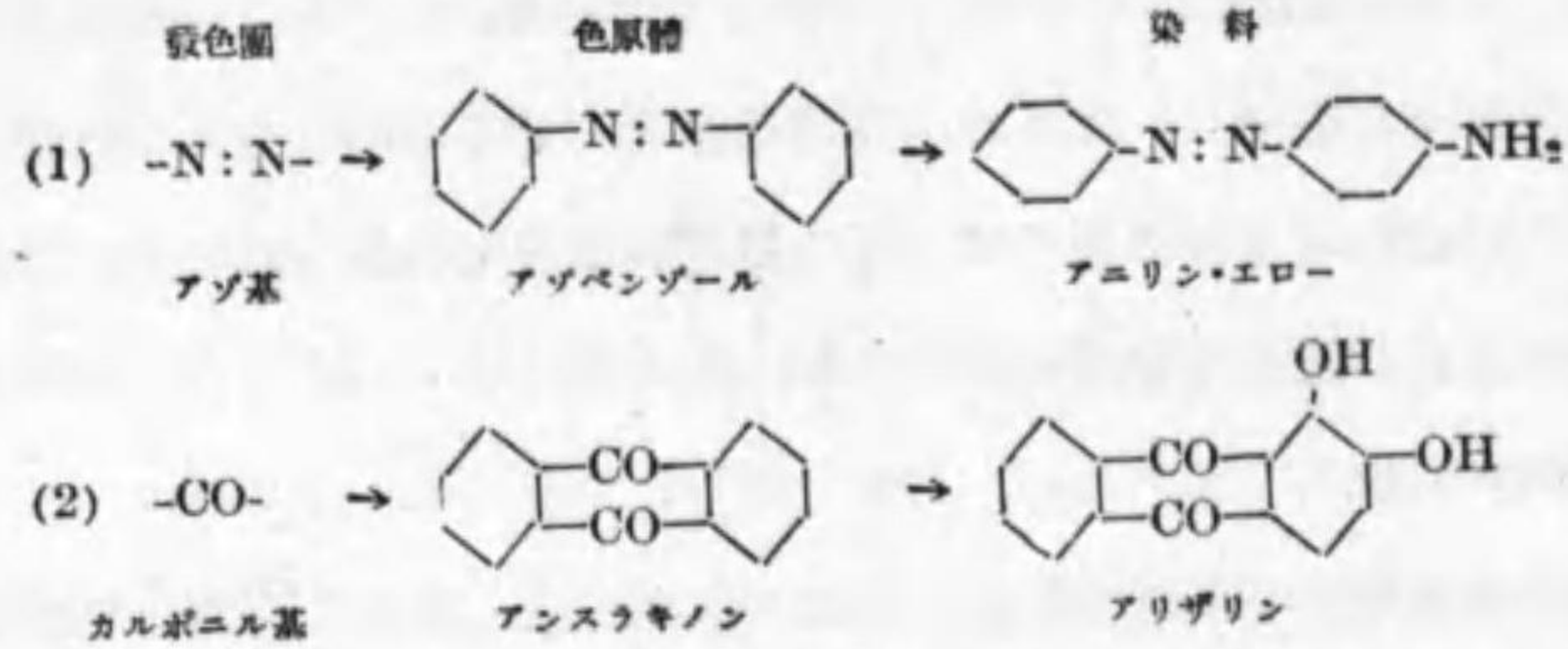
物質が可視部に於て或種の光線を吸収すると、その吸収光線の餘色に相當した色を呈する。

吸収光線	赤紫	赤	橙	黄	綠黄	綠	青綠	青	紫青	青紫
對應する色	綠	青綠	青	紫青	青紫	赤紫	赤	橙	黄	綠黄

然らば物質が色を呈するのは、何に原因するかと云ふに、この問題は、有機化合物が染料たり得るや否やを定める上に重要である。之に關しては種々の説があるが、ウィット O. N. Witt の稱へ出した發色團説が最も一般に行はれてゐる。それによると有機化合物が色を有する爲めには、その分子内にアゾ基 $-N:N-$ 、カルボニル基 $-CO-$ 、イミノ基 $-CH:N-$ の如き不飽和の原子團が存在する事が必要であつて、ウィットは之等の原子團を發色團 Chromophor と稱し、發色團と芳香環とから成る物質を色原體 Chromogen と稱した。

色原體は無色又は有色である。併し有色であつても纖維に對する染色性を有しない。然るに色原體に更に特種の原子團が入ると、初めて染料が生成さ

れる。之等特種の原子団を助色團と稱し、ヒドロキシル基 $-OH$ 、アミノ基 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-NR_2$ 等はその例である。之等の基はアルカリ又は酸と結合して造鹽する性質がある。以上の關係を例示すると次の如くである。



尙染料の色の深淺及び濃淡に關しても種々の現象がある。ヒドロキシル基、アミン基等は色を深くするので深色團と云ひ、アセチル基、ベンゾイル基等は色を淺くするので淺色團と云ふ。又色を濃くする濃色團、淡くする淡色團があるが、之に關しては一定の法則がない。

染料の種類は數百種に上るが、之を分類すると次の如くになし得る。

- 構造的分類 1. ニトロ染料 2. ニトロソ染料 3. アゾ染料 4. スチルベン染料 5. ピラゾロン染料 6. チアゾール染料 7. カーボニウム染料 8. キサンテン染料 9. キノンイミン染料 10. 硫化染料 11. キノリン染料 12. アクリチン染料 13. アンスラキノン染料 14. インダンスレン染料 15. インチゴイド染料

- 染色性分類 1. 鹽基性染料 2. 酸性染料 3. 直接木綿染料 4. 媒染染料 5. 建染染料 6. 硫化染料 7. ピグメント染料 8. 顯色染料

第3節 染料の合成法と性質

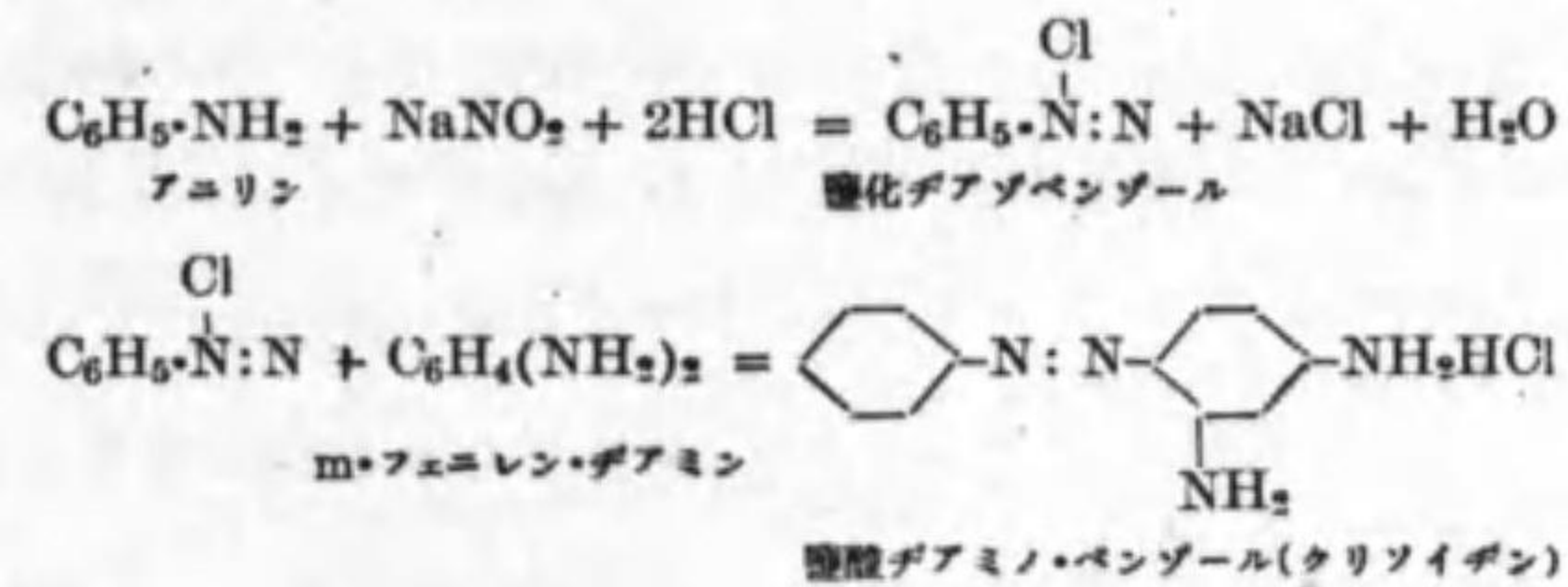
- (1) **ニトロ染料** ニトロ染料は $-NO_2$ を發色團とし、 $-OH$ 基又はア

ミノ基を助色團とし、ベンゼン及びナフタリン誘導體から成り、酸性染料で、多くは黄色系である。ナフトール・エローはその一例で、羊毛の染色、及び食品着色に用ひられる。併し大して重要でない。

(2) **ニトロソ染料** ニトロソ基 $-NO$ を有し且つそのオルトの位置に $-OH$ を有する o -ニトロソ・フェノールを母體とし、レゾルシン・グリーン、ナフトール・グリーン等有名である。この種染料は媒染染料で、綠色のものが多いが、あまり用ひられぬ。

(3) **アゾ染料** 本染料はアゾ基 $-N:N-$ (アゾ azo は佛語の Azote 窒素を意味する) を特有の發色團とする。製法比較的容易で、種類極めて多く、全染料の半數を占め、染料中重要なもの一つである。

アゾ染料を合成するには、芳香族或は複素環式第一アミンに亞硝酸を作用せしめ、チアゾ化を行ひ、チアゾニウム鹽を作り、次でこれに芳香族アミン類又はフェノール類を結合せしめ、所謂カップリングを行ふ。之を例示すると次の如くである。

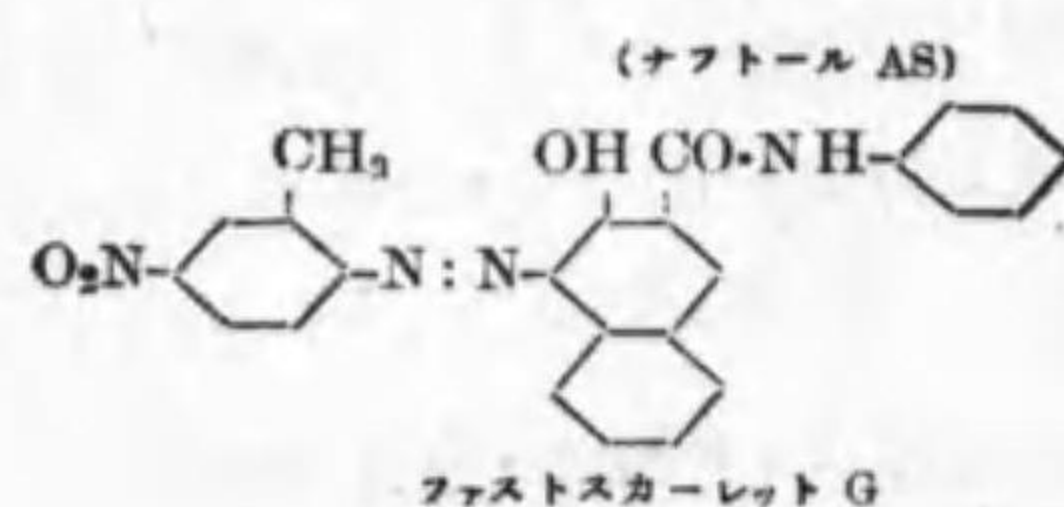
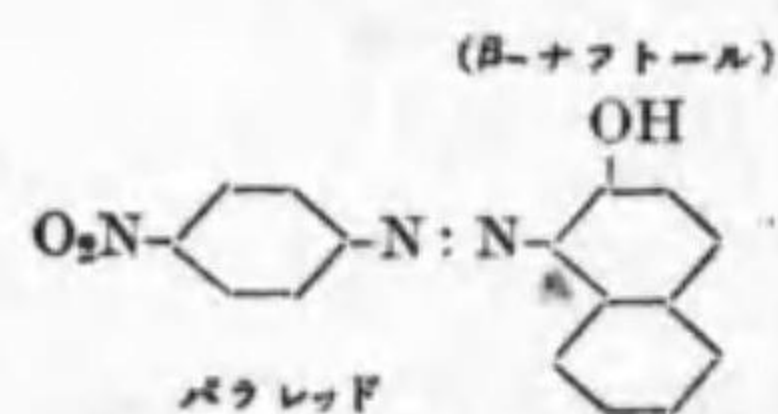
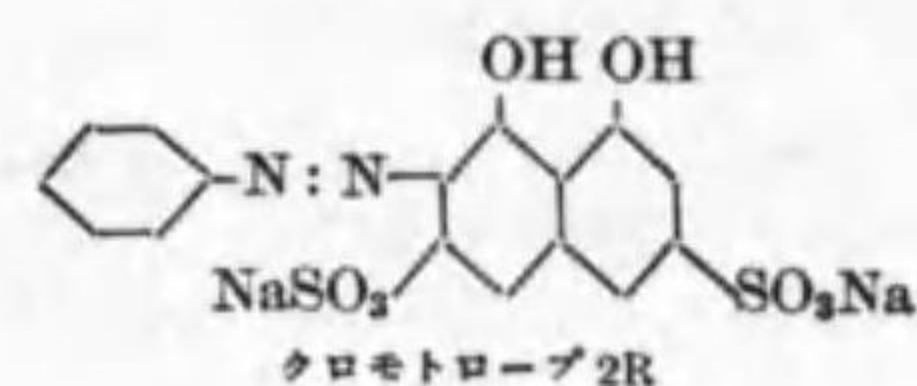
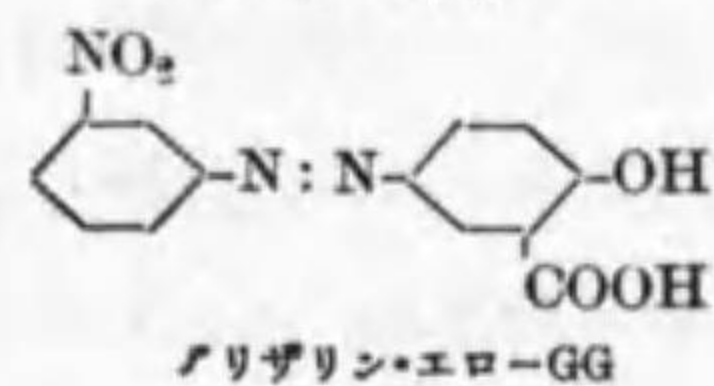
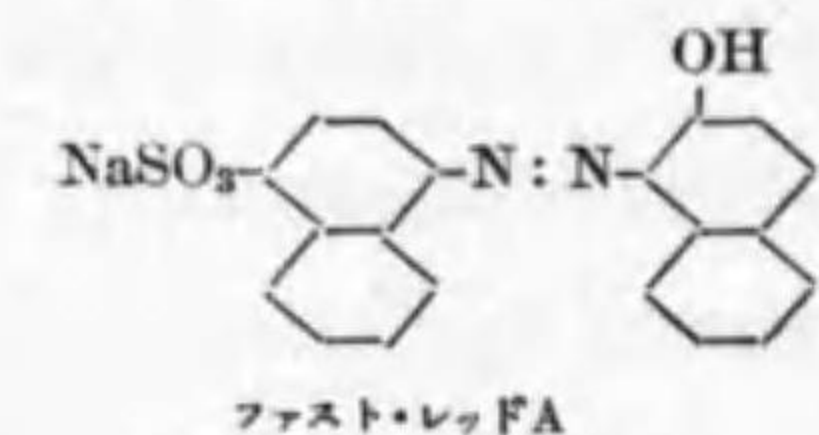
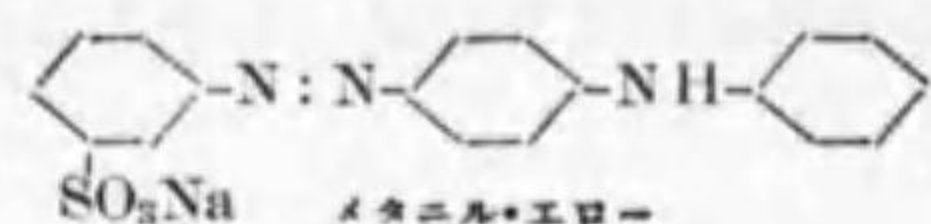
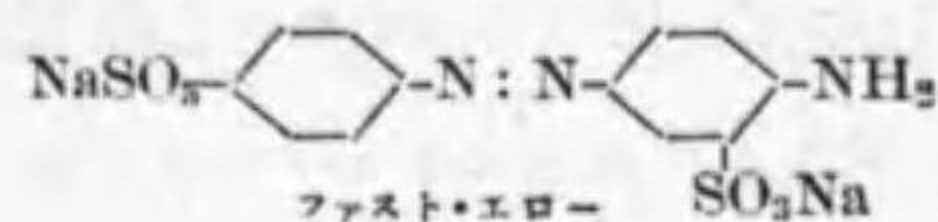


チアゾ化に於て、鹽酸は理論量よりもやゝ多く用ひ、又チアゾ化合物は熱に不安定なので、反應は低温、例へば $0\sim 20^\circ\text{C}$ で行ふ。カップリングに於ては、アミン類をカップリングする時は、液を中性又は酸性とし、フェノール類をカップリングする時は、液をアルカリ性とする。

アゾ染料には、極めて多數の種類がある。その一々を擧げる事は出来ない。

が、著名のものを例示する。

(a) モノアゾ染料 — モノアゾ染料はアゾ基 1 個を有するものである。その鹽基性のもものでは前掲の橙黄色のクリソイチンが有名である。



又酸性のものではファスト・エロー、メタニル・エロー、ファスト・レッド A 等有名である。之等は一様に堅牢度は低いが、安価なので、相當に使用される。

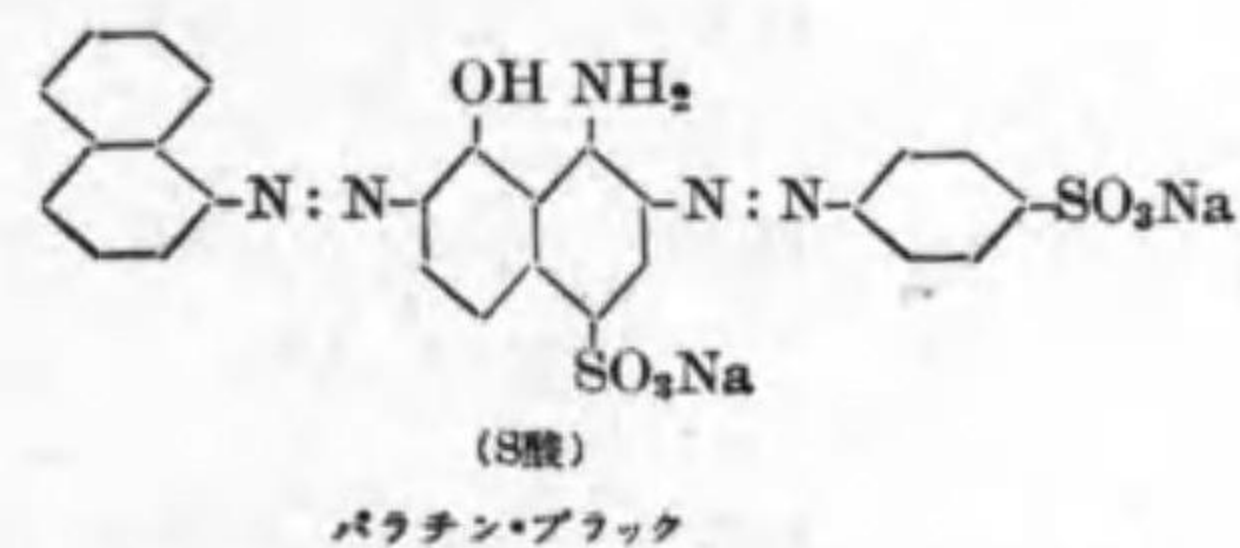
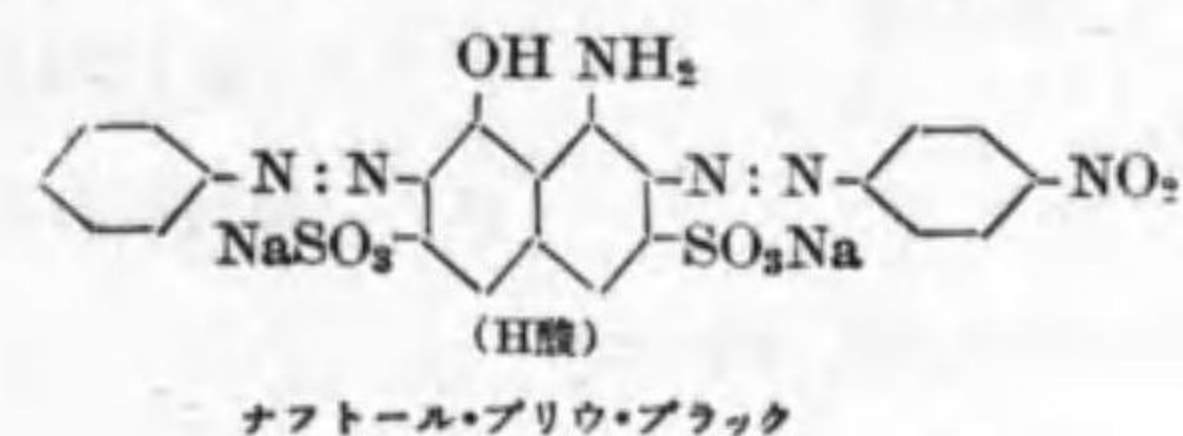
次に酸性媒染モノアゾ染料(クロムモノアゾ染料)がある。

これにも亦種類が多いが、サルチル酸をカップリング成分としたアリザリン・エロー GG は黄色の酸性染料で、クロム処理で褐黄色となり、カーキ染色に用ひられ、又クロモトロープをカップリングしたものは、赤色のクロモトロープ 2R でクロム処理で紫黒色となる。

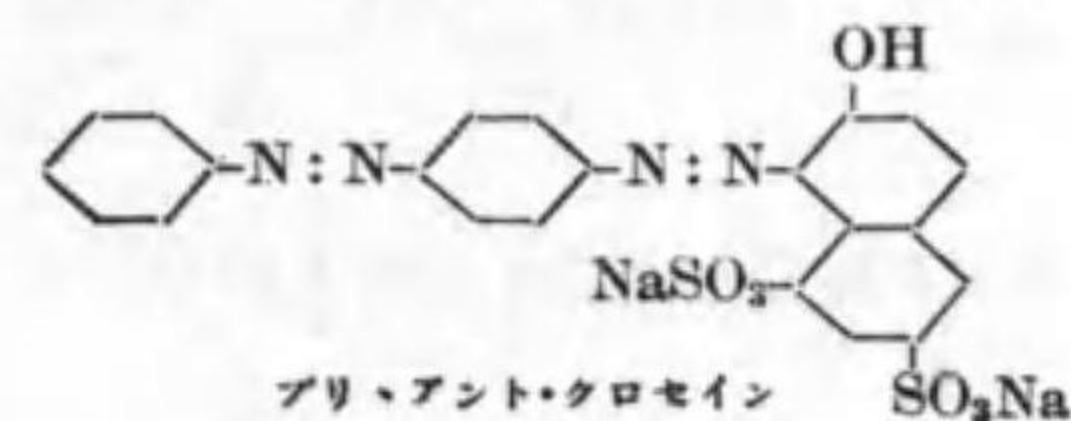
次に可溶性レーキ・モノアゾ染料及不溶性モノアゾ染料がある。後者は氷染々料で、繊維上發色に應用され、極めて重要である。主として β -ナフトール、

ナフトール AS 其他ナフトール類をカップリングして作られる。 β -ナフトールよりはナフトール AS 類の方が鮮麗堅牢な染料を與へる。

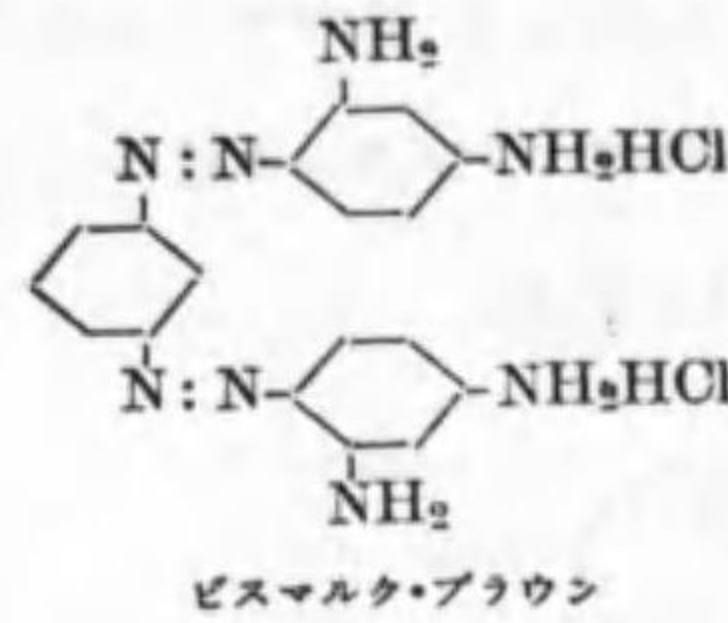
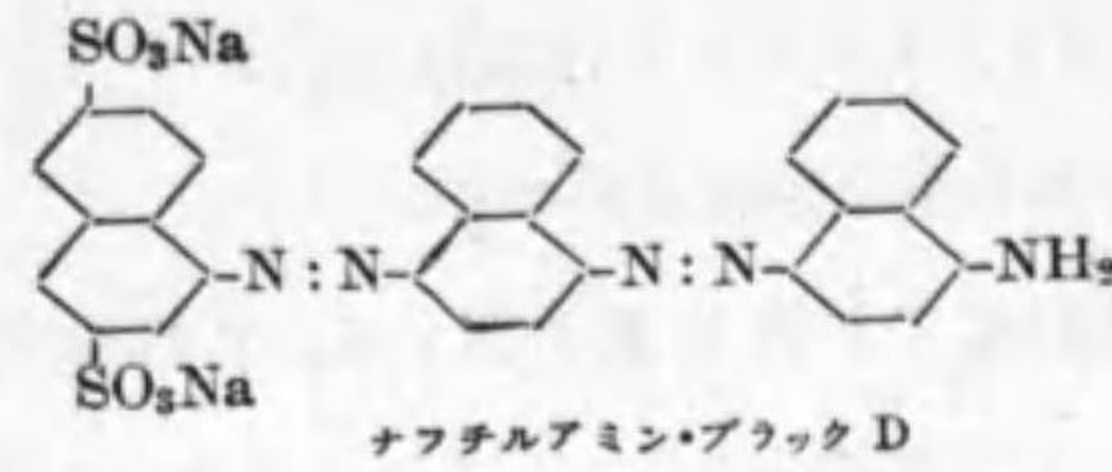
(b) ディアゾ染料 — ディアゾ染料はアゾ基 2 個を有する。これに三種の合成法がある。第一の方法はカップリング成分として、アミノナフトール・スルホン酸類、或はレゾルシン等を用ひ、これに 2 個のジアゾ成分を結合せしめる。ナフトール・プリウ・ブラック、パラチン・ブラックはその著例で羊毛の黒色染料とし、又皮革の染料として用ひられる。



第二の方法はモノアゾ染料のアミノ基を更にジアゾ化し、之にフェノール類又はアミン類をカップリングせしめる。プリ、アント・クロセインは緋色酸



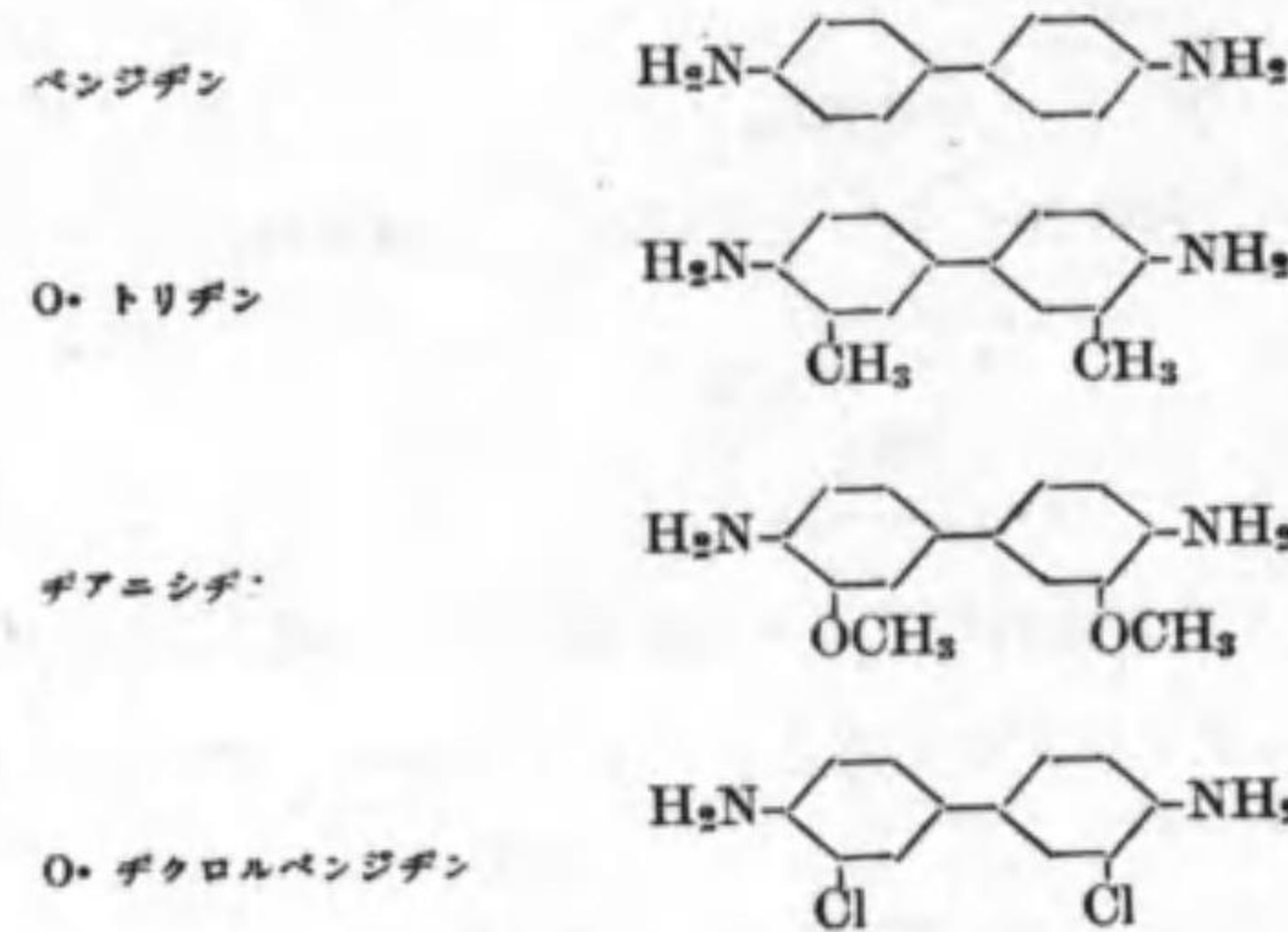
性染料、スルフォン・シヤニン 5R エキストラは堅牢な青色酸性染料、ナフチ



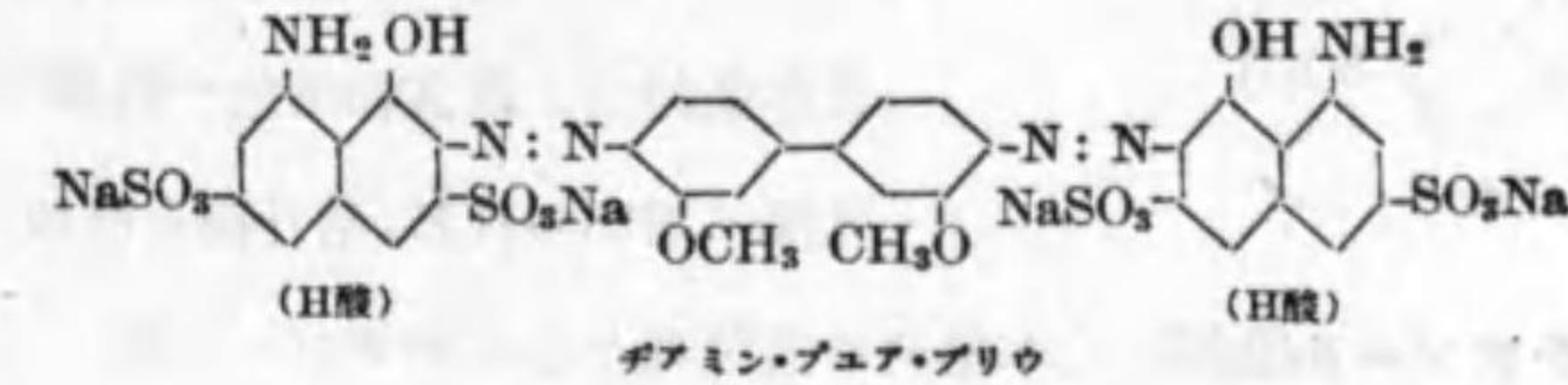
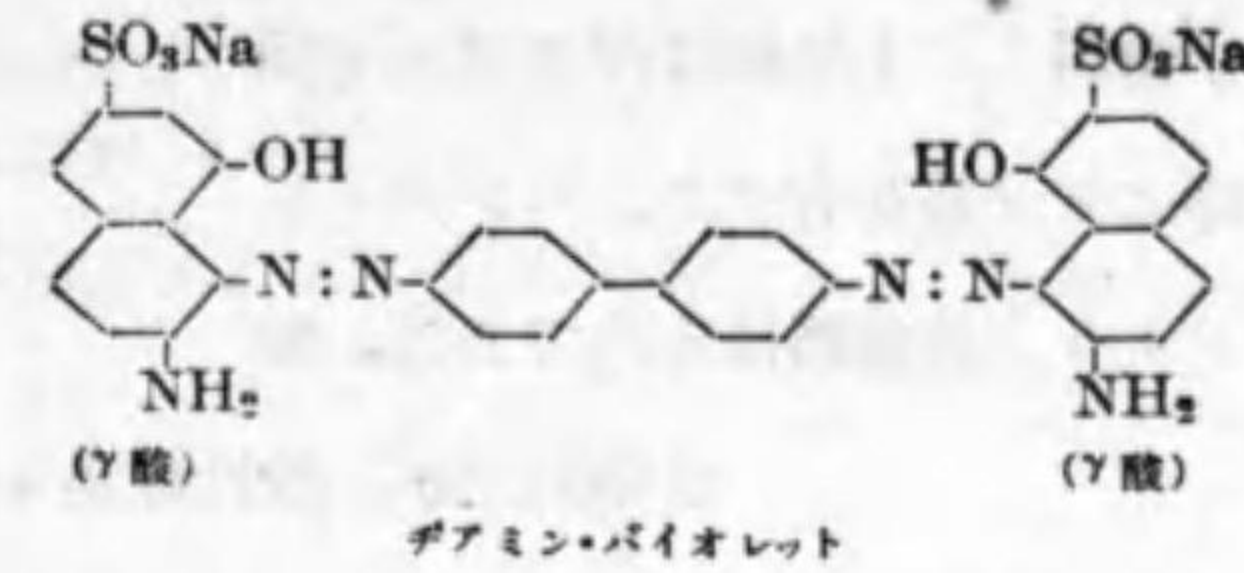
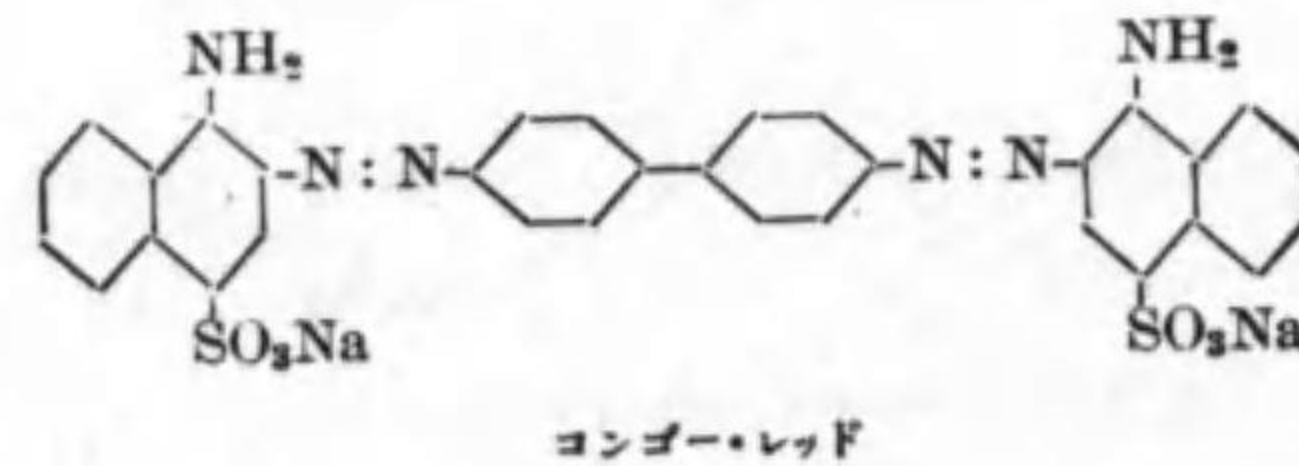
ルアミン・ブラックDは黒色の酸性染料である。

第三の方法はジアミンをテトラゾ化し、之にカップリング成分2分子を結合せしめる。之に二種あつて、一はm・フェニレン・ジアミン染料で、ビスマルク・ブラウンを代表とし、二はベンジチン染料である。ベンジチン

染料はベンジチン及びその誘導體、例へば

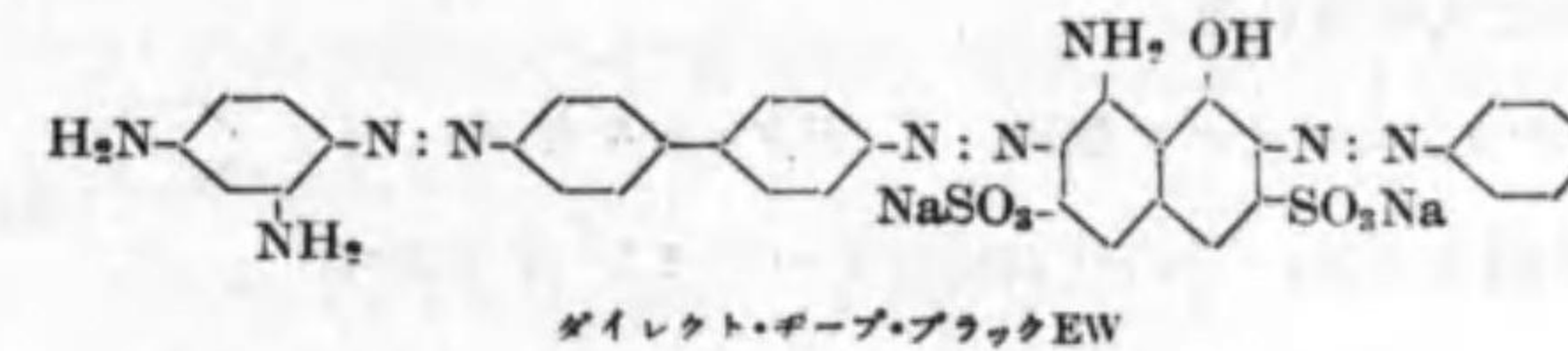


等をチアゾ化してカップリング成分を結合させたもので、

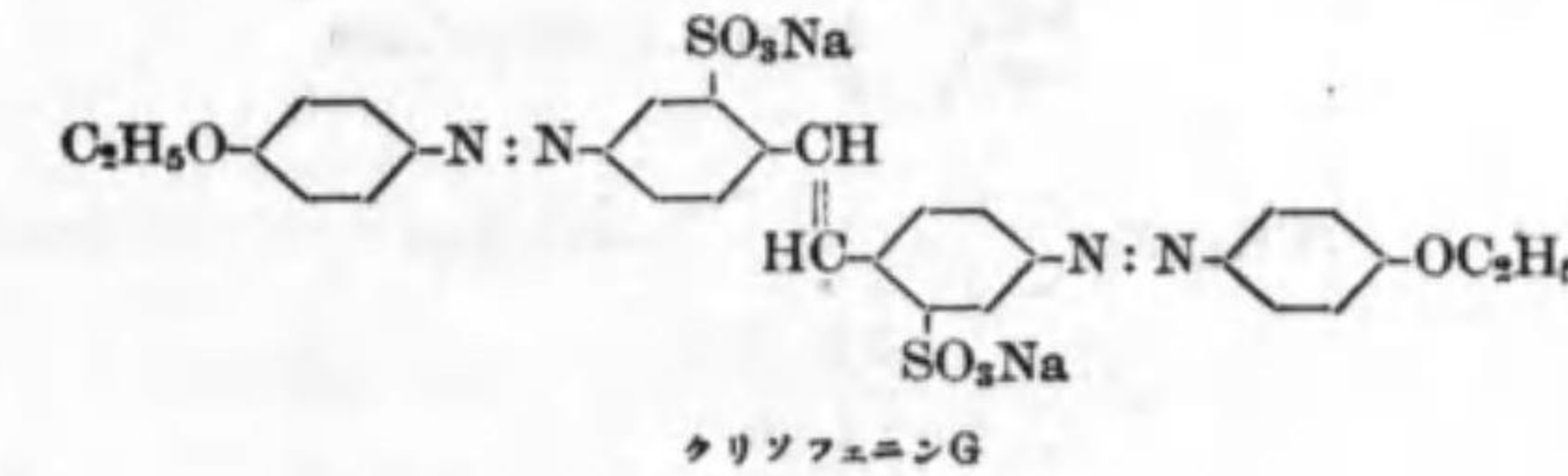


等がある。直接木綿染料で安価なので用ひられる。併し堅牢度低く、色相も良好でない。

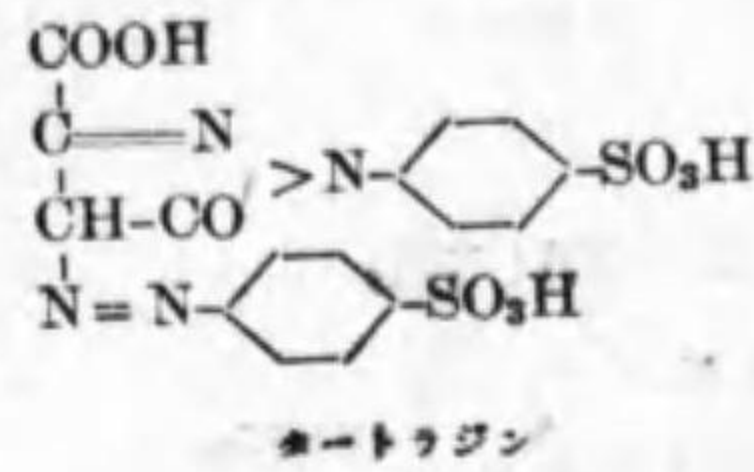
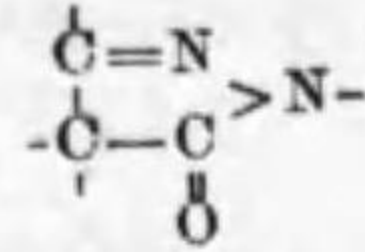
(c) ポリアゾ染料 本染料はアゾ基3個以上を有し、木綿、皮革の染料として用ひられる。ダイレクト・チープ・ブラックは世界的に多量に作られる。



(4) スチルベン染料 スチルベン染料はその發色團としてスチルベン $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH:CH-C}_6\text{H}_5$ を有する。併し同時にアゾ基を有し、アゾ染料とも見られる。クリソフェニン G はその一例で、橙黄色の直接染料である。

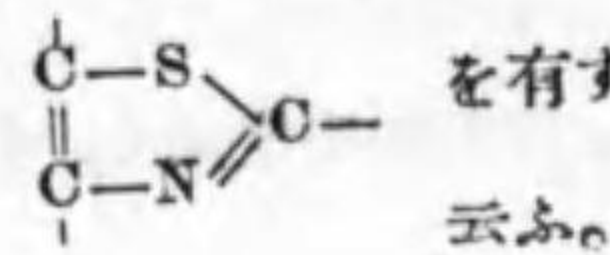


(5) **ピラズロン染料** 本染料はピラズロン環を發色團とし、同時にアゾ基を有する。ベンゾール誘導體は黄色、ナフタリン誘導體は赤色である。酸



性染料だが、酸性媒染々料もある。オートラジンはその代表物で、堅牢度大なる黄色染料で、飲食物着色や寫真用黄色濾光障に用ひられる。紫外線を吸収する。

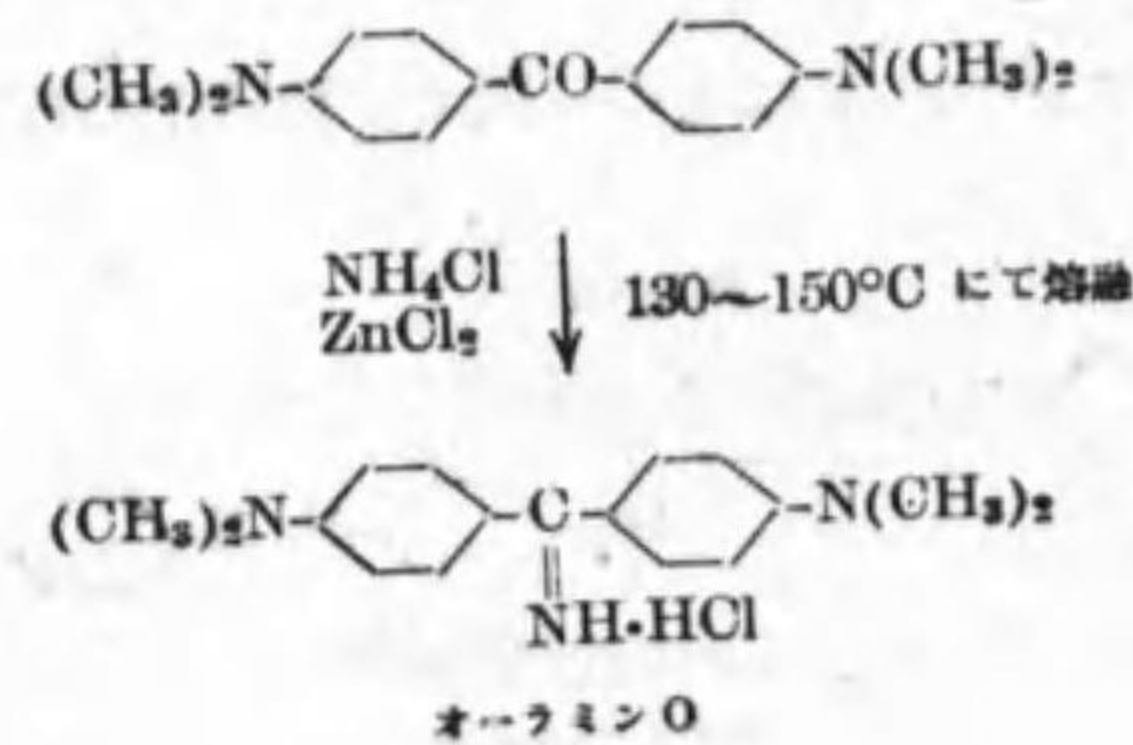
(6) **チアゾール染料** 本染料は發色團としてチアゾール環



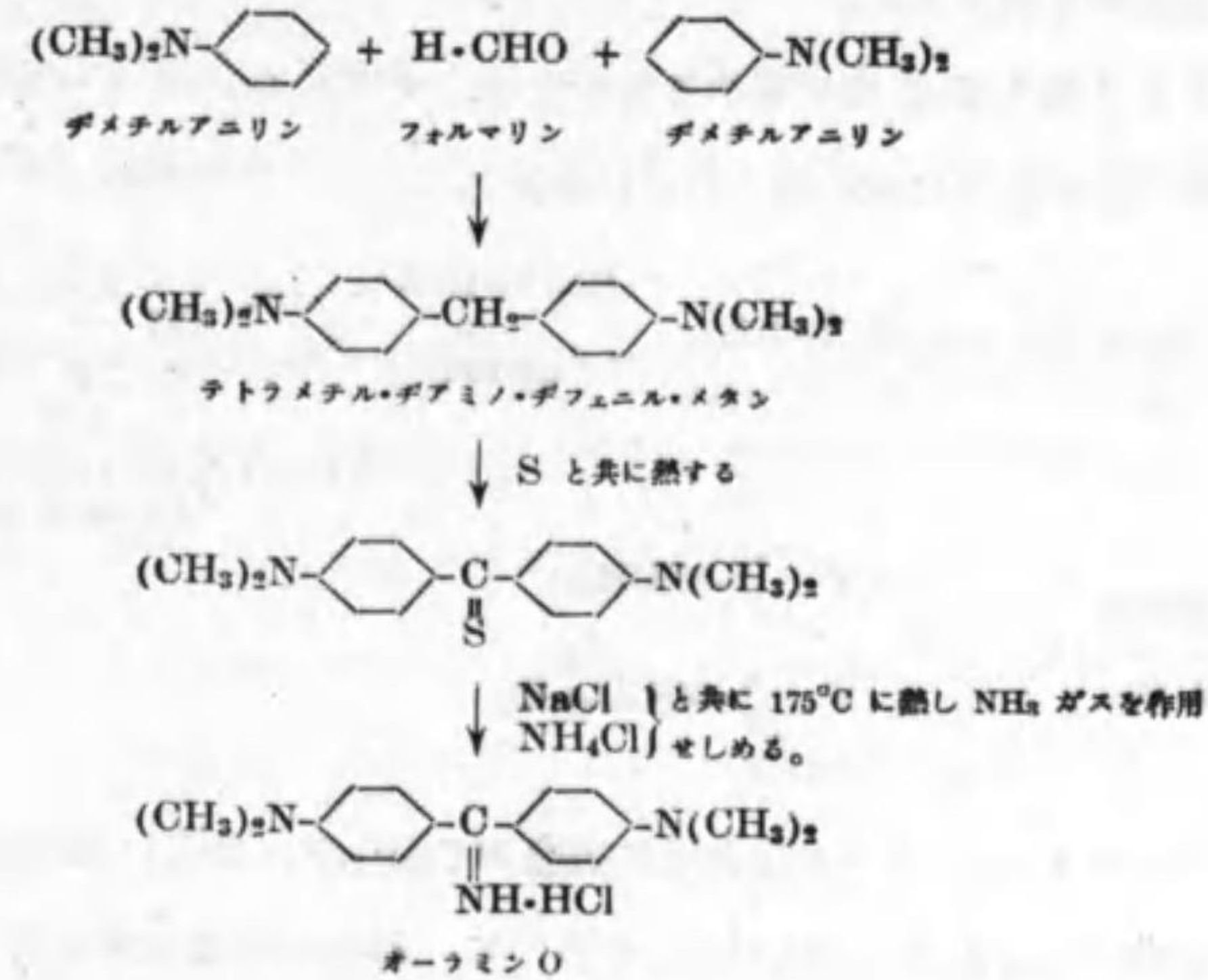
を有する。チオベンゼニル染料或はプリムリン染料とも云ふ。

(7) **カーボニウム染料** 本染料は分子内に $\text{R}-\text{C}^+-\text{R}'$ を有する。但し R 及び R' は芳香族環を意味し、中心の炭素は二重結合を有する。本染料は更に三種に大別される。

(a) **チフェニルメタン染料** 本染料は分子内に $\text{C}^+-\text{C}_6\text{H}_5$ を有する。その代表物はオーラミン O であつて、その合成には二法ある。第一法は fosgen COCl_2 とジメチル・アニリンとの縮合で、ミピラー・ケトンを作り、それから次の如く合成される。

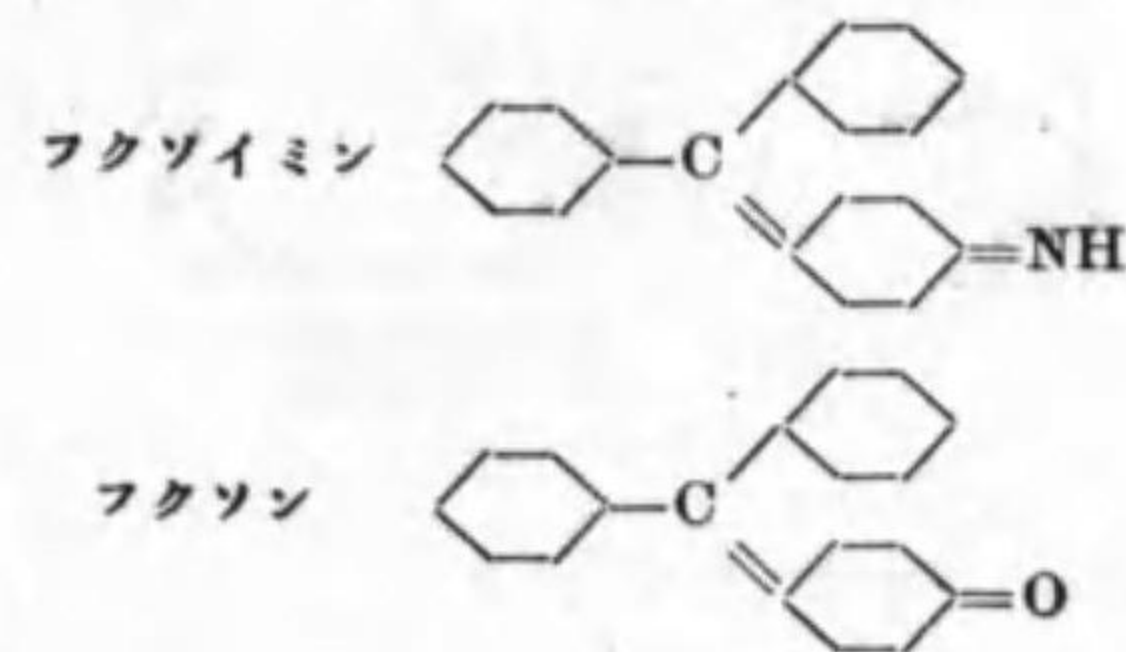


併し次の第二法は操作容易で収量も良い。



オーラミン O は鮮麗な鹽基性染料だが、堅牢度は低く、又水と 70°C 以上に熱すると加水分解する。

(b) **トリフェニルメタン染料** 本染料は

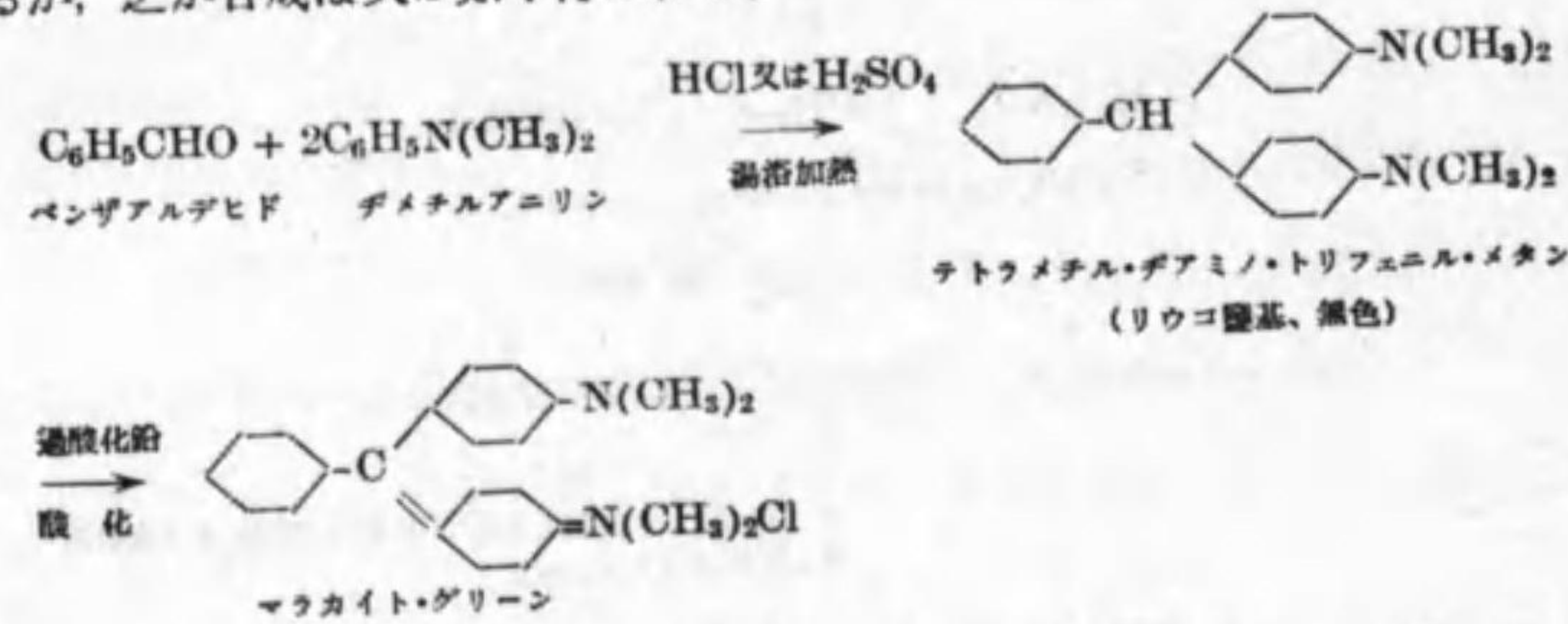


の誘導體に相當する。

フクソイミン誘導體では、アミノ基が助色團で、それが中心炭素に對しパラの位置にある時發色効果が最も大である。又その色はアミノ基が 1 個の

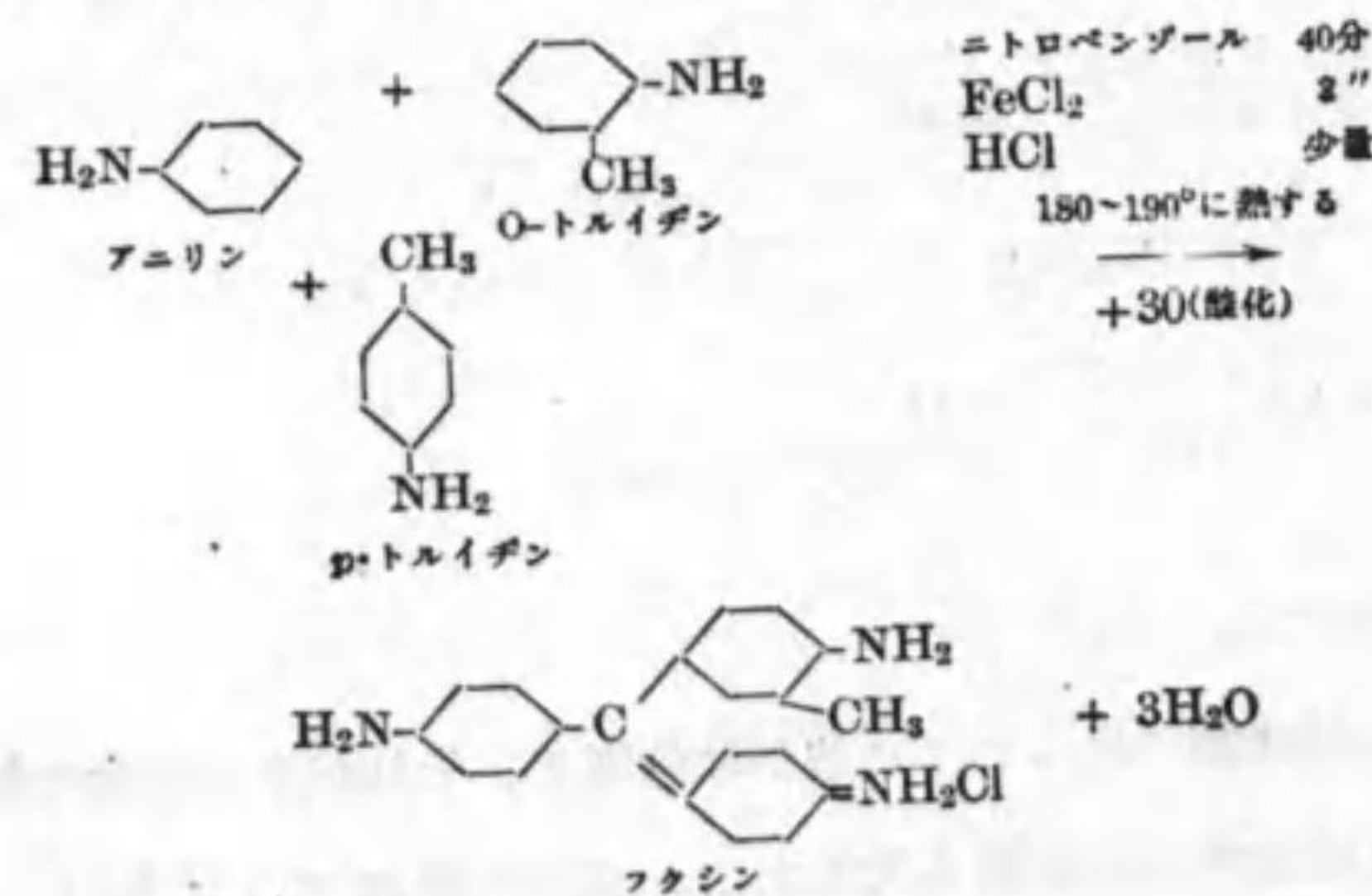
もの最も浅く、2個のもの最も深く、8個のものはその中間である。次に代表的染料を例示する。

アミノ助色團 2 個を有するものでは、マラカイト・グリーンが代表的であるが、之が合成は次の如く行はれる。



マラカイト・グリーンは普通に複鹽 $3(\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}) \cdot 2\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 又は 蓆酸鹽 $2(\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_2) \cdot 3\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ であつて、綠色の金屬光輝を有する立派な結晶を作つてゐる。美しい青綠色の鹽基性染料で、木綿、絹、麻類の染色や紙の着色に廣く用ひられるが、堅牢度は低い。

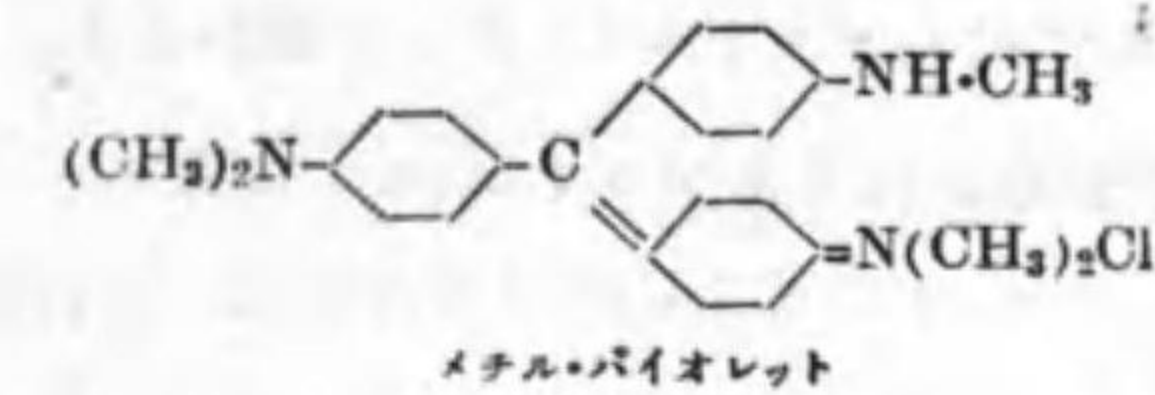
次にアミノ助色團 3 個を有する染料の著例としては、フクシン (又はマゼンタ、ローズアニリン) を挙げ得る。その製法は次の如く行はれる。



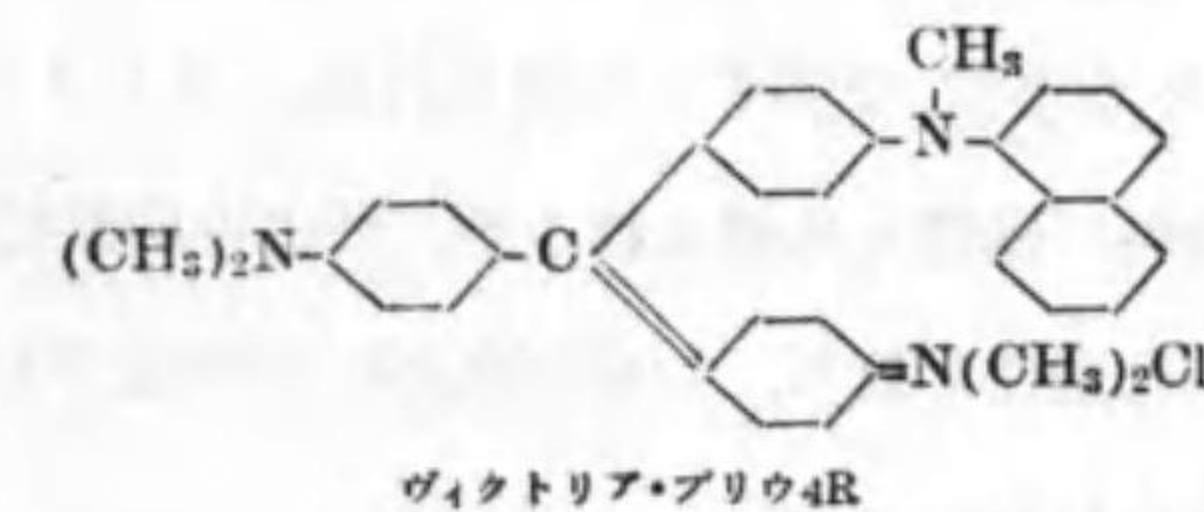
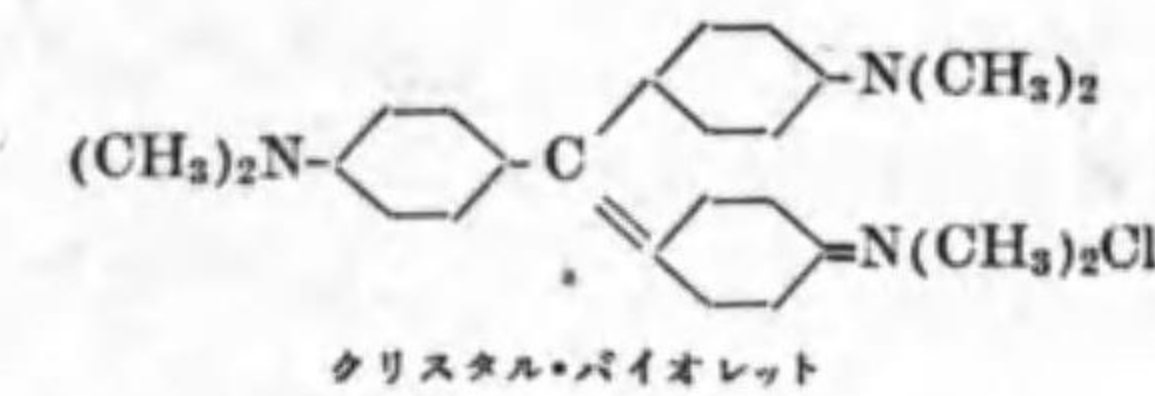
フクシンは赤色の鹽基性染料で、結晶をなし、絹、羊毛には直接染着し、綿には媒染によつて染着する。著名ではあるが日光に弱い。

尙以上と同様の方法で、アニリン 2 分子と p-トルイジン 1 分子とを酸化すると、-CH₃ の無いパラフクシンが得られる。紅色であるが、色は幾分浅い。

尙本染料のアミノ基に、種々の基を導入すると、種々の染料が得られる。例へばジメチル・アニリン、硫酸銅、石炭酸、食鹽の混合物に空氣を通じつ、55°C に熱すると、メチル・バイオレット

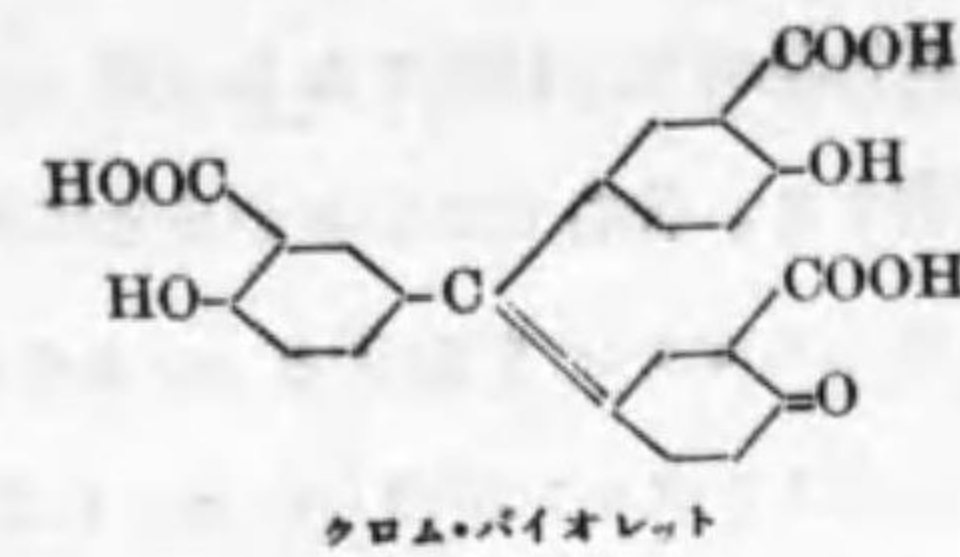


が得られる。更に同一主旨により、

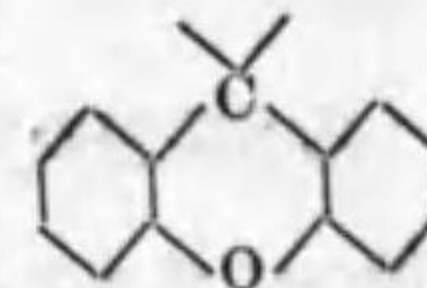


等が得られる。

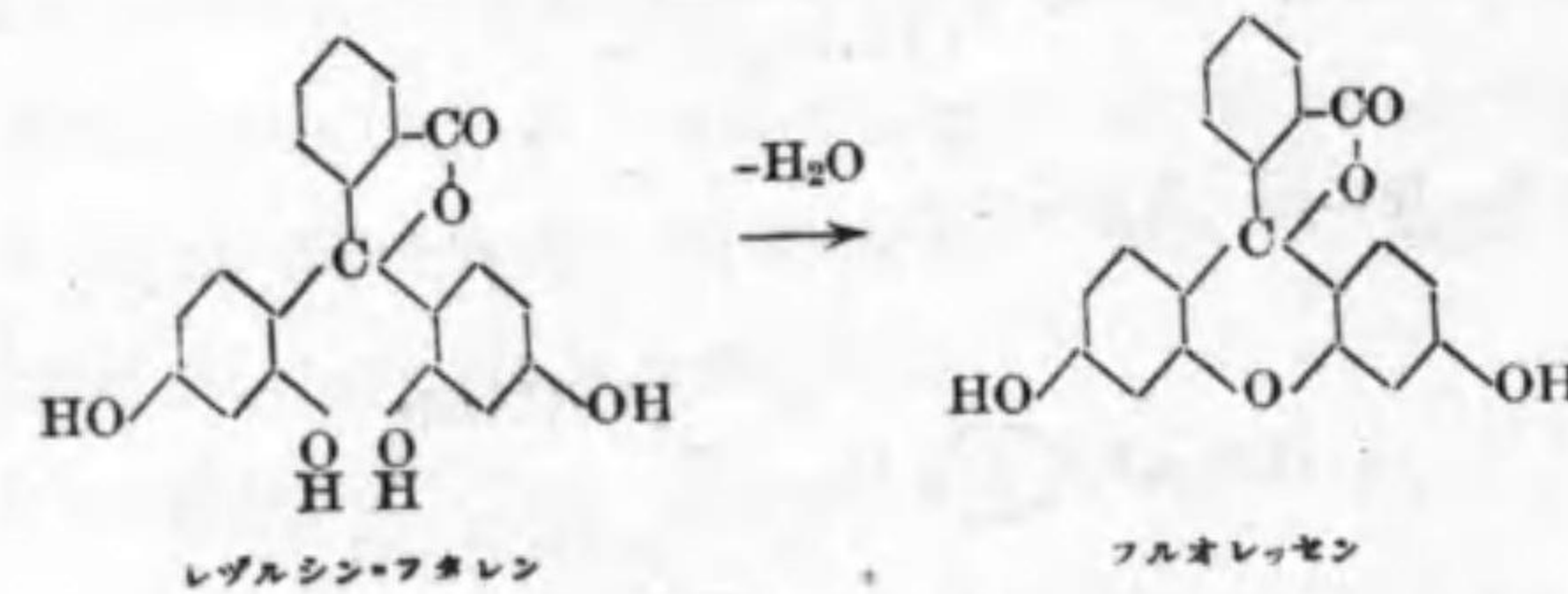
次にフクソン誘導體には、サルチル酸 3 分子とフォルムアルデヒド 1 分子との縮合によつて得られる媒染々料クロム・バイオレットがある。



(8) **キサントン染料** 本染料は分子内にキサントン基を有し、フタル酸誘導体である。併しこの兩条件の一方を缺いてゐる場合もある。例へば、ピローニン G はフタレン染料ではなく、又フェノール・フタレンはキサントン環を有してゐない。

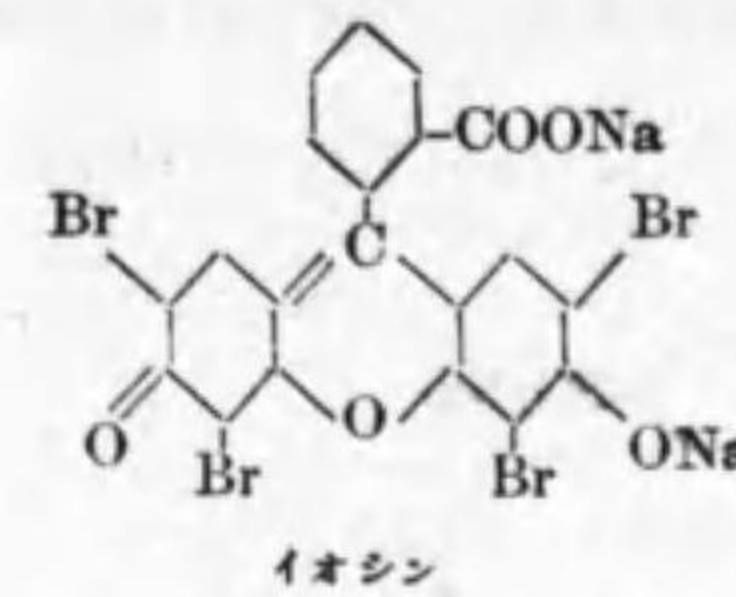


本染料の著名なものにはレゾルシン・フタレン類がある。レゾルシン・フタレンから、水 1 分子が除かれるとフルオレッセンになる。



フルオレッセンは普通に $ZnCl_2$ を縮合剤とし、無水フタル酸 1 分子とレゾルシン 2 分子とを $200^\circ C$ で熱すると得られる。フルオレッセンはキサントン又はフタレン染料の母體と見做されるが、黄色の弱酸性染料であつて、アルカリ液で強い緑色螢光を放ち、 $1/40,000,000$ の微量でも認められる。水流速度の測定に用ひられる。

次にフルオレッセンからハローゲン置換又はニトロ置換により種々の染料が得られる。アルカリ溶液とし、臭素で処理すると、イオレンが得られる。イオシンは鮮麗な緋赤色を呈し、弱酸性液で羊毛、絹に容易に染着し、絹に

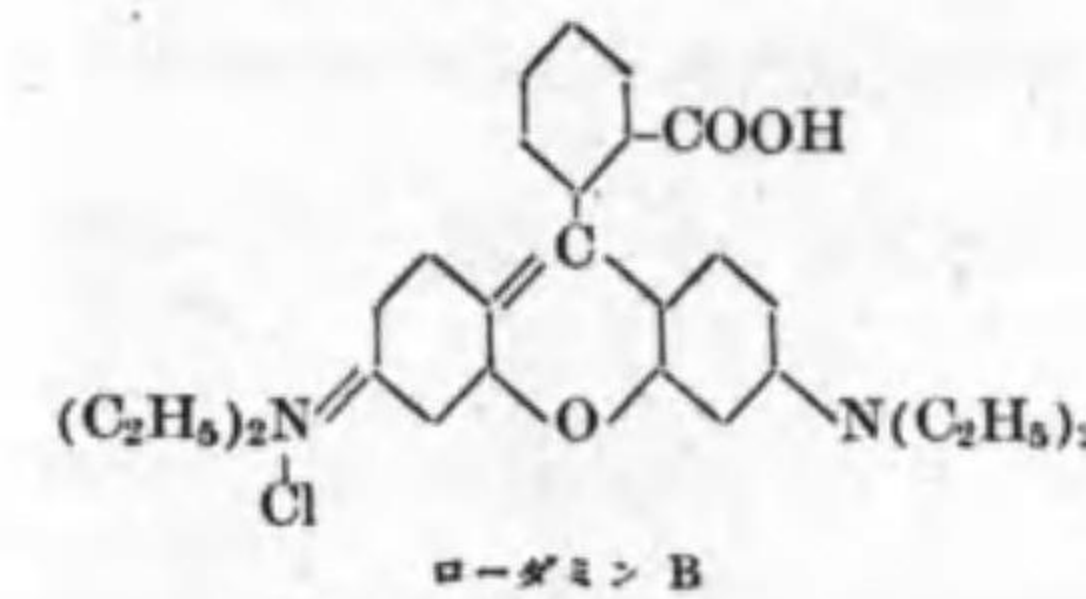


美しい螢光を與へるので、古くは盛んに用ひられたが、堅牢度は極めて低い。現今では、レーキ顔料や赤インキに用ひられる。

又イオシンの臭素の代りに沃素を入れ、Na の代りに K を入れたものは、エリスロシンと稱し、美しい深紅色を呈する。寫眞増感劑や食品用染料として用ひられる。

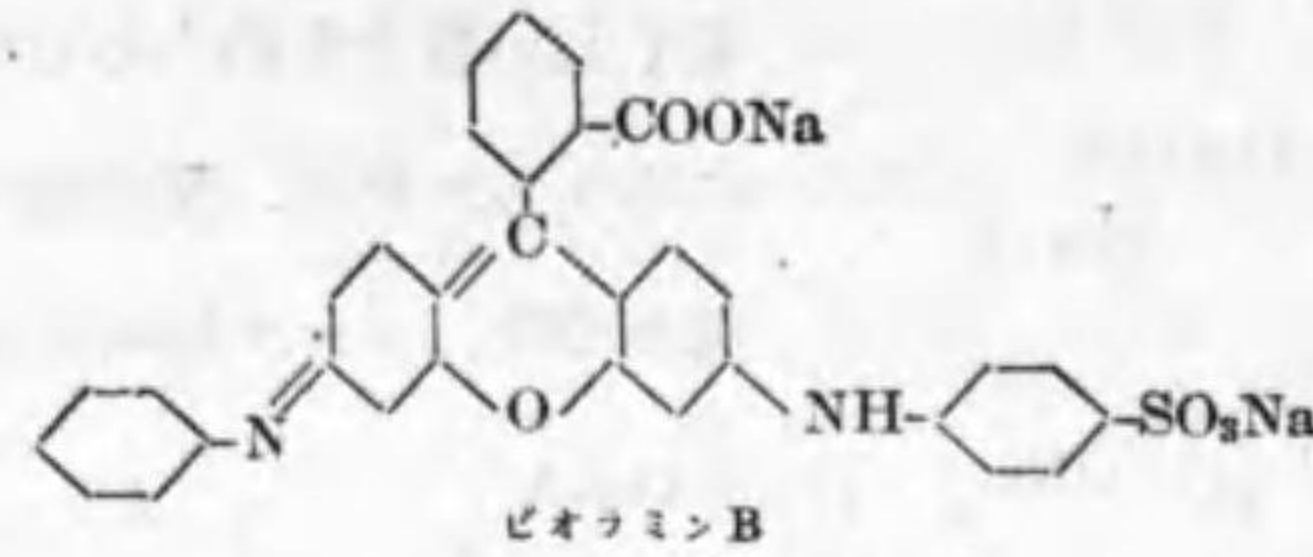
尙フロキシシ、サフロシン、ローズ・ベンガール等があるが、染色上重要ではない。

レゾルシン・フタレンに對立して、*m*・アミノフェノール・フタレン類染料がある。此種の染料は、無水フタル酸 1 分子と *m*・アミノフェノール類 2 分子とを縮合して得られる。例へばその代表染料のローダミン B はチエチル・*m*・アミノフェノール 2 分子を $170\sim 175^\circ C$ で縮合して得られる。

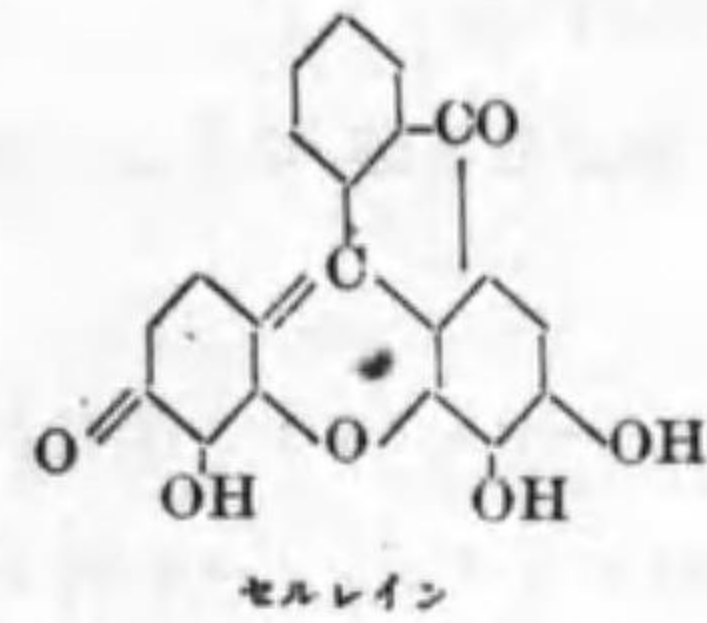


ローダミン B は黄色螢光を有する鮮明な紅色鹽基性染料で絹其他の纖維、セルロイド、紙等の着色に用ひられるが、堅牢度は低い。

尙アミノ基の誘導體を異にし、又はカルボキシル基にアルキル基を導入したローダミン 6G, G, 8B, 8 等がある。その中でアリルアミノ基を有するものをピオラミン染料と稱する。水溶性となす爲めスルホン基を入れ、酸性染料で堅牢である。例へばピオラミン B は赤紫色の堅牢な酸性染料である。之を得るには一例に於て無水フタル酸と *m*・オキシチフェニルアミンとを縮合する。



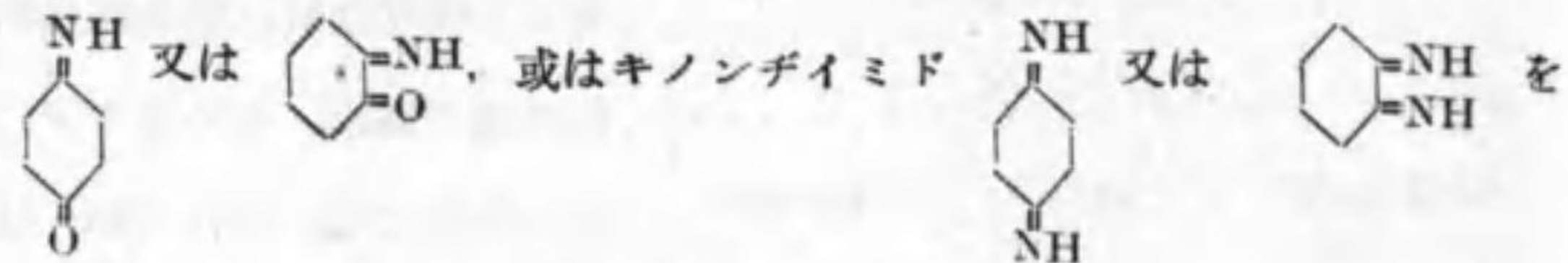
更にピロガロール・フタレン染料がある。無水フタル酸 1 分子とピロガロール 2 分子とを約 200°C に熱して縮合せしめると、ガレインが出来る。



之を濃硫酸と共に加熱し、分子内脱水せしめると、セルレインが得られる。媒染染料で、クロム、ニッケル媒染の綿、絹、羊毛を緑色に染める。軍服等に用ひられる。

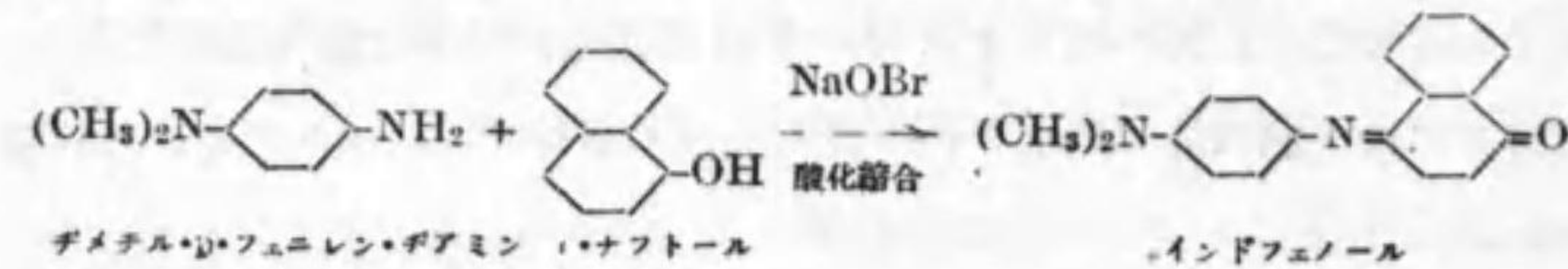
尙キサントレン染料に属するものにフェノール・フタレン、チモール・スルファ・フタレン等指示薬として用ひられる色素がある。

(9) キノンイミン染料 此種の染料は発色團としてキノンモノイミド



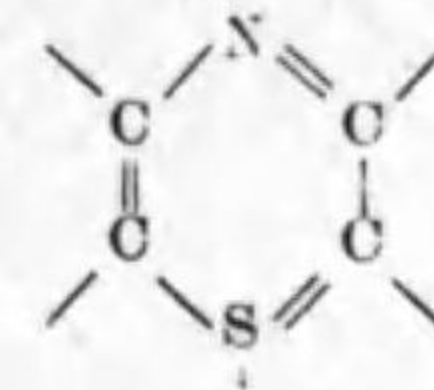
有する。チフェニルアミン染料とも稱せられる。その構造に依り、更に數種に區別せられる。

(a) インダミン及びインドフェノール類 本染料は C1=CC=C(N=C1)C2=CC=CC=C2 の如き形を有し、その代表はインドフェノールで次の如く作られる。

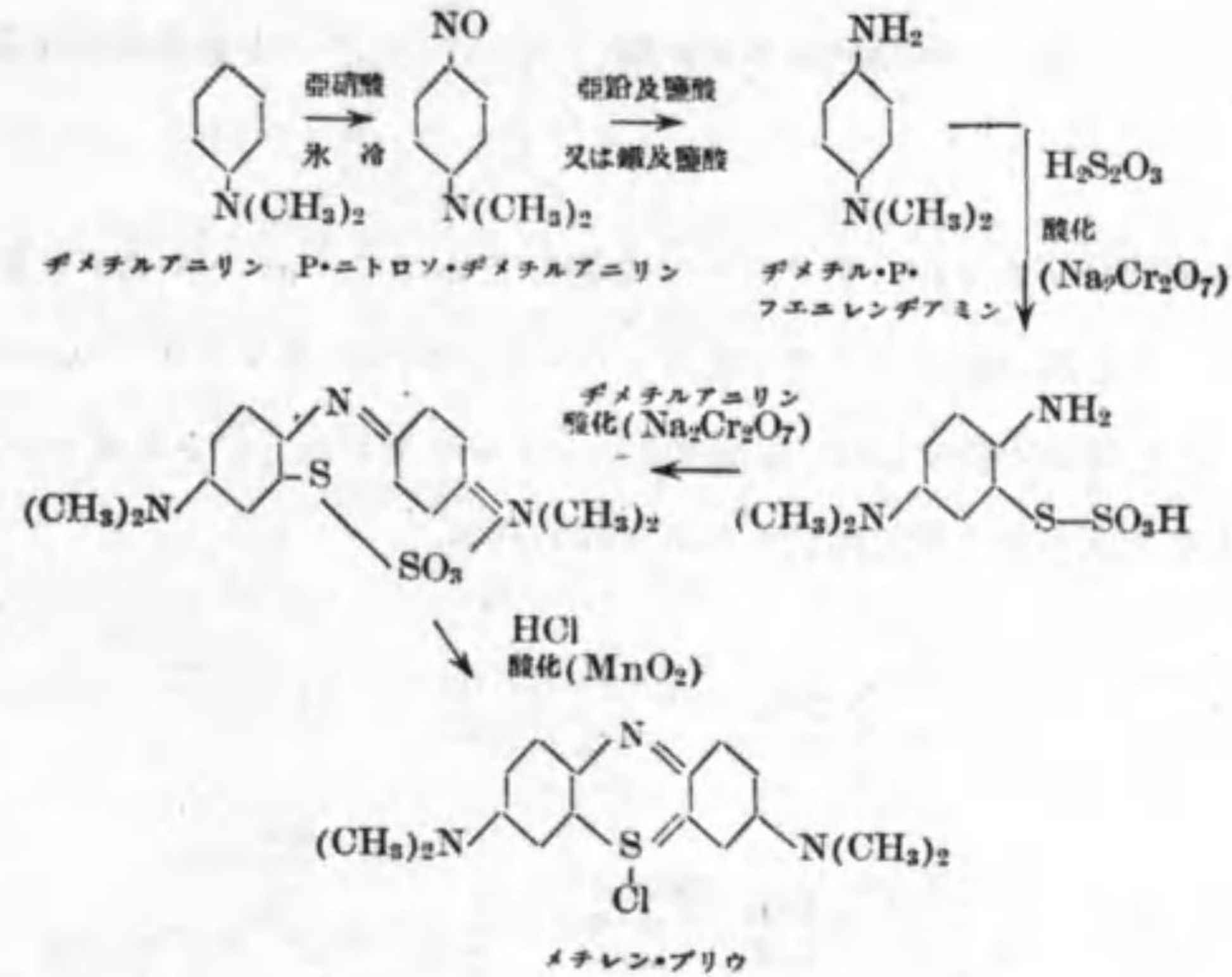


建染染料で綿に染着するが堅牢度は低く、現今あまり用ひられない。

(b) チアジン類 本染料はチアジン環 C1=NC(=S)N=C1 を有する。

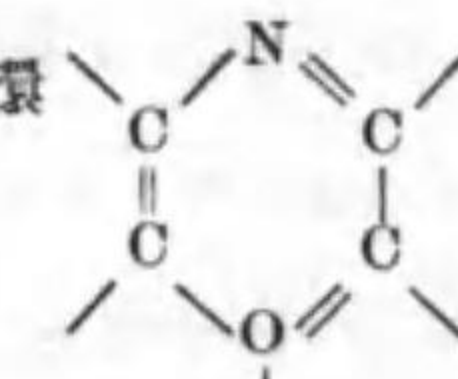


メチレン・ブリウはその代表物であつて、次の如く合成される。

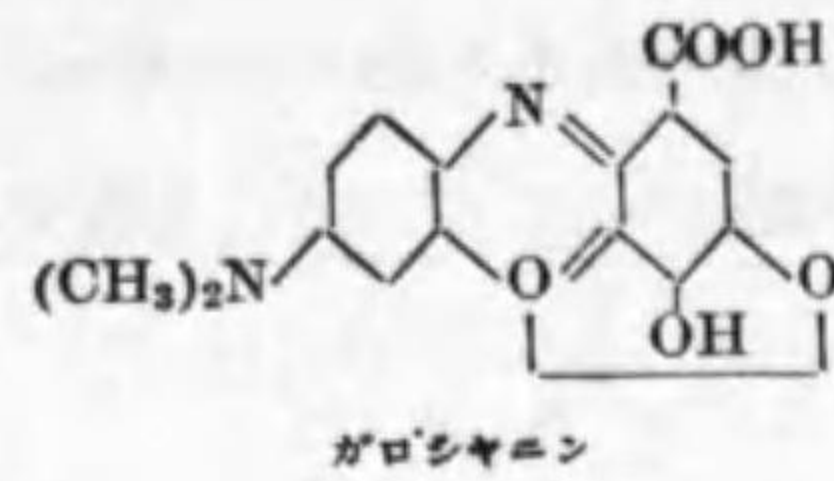


メチレン・ブリウは、主としてタンニン媒染綿の青色捺染に用ひられる。メチレン・ブリウに亞硝酸を作用させモノニトロ誘導體となすと、ニトロ基の深色影響により、青緑色のメチレン・グリーンを生ずる。極めて堅牢である。

(c) オキサジン類 本染料はオキサジン環 C1=NC(=O)N=C1 を発色團



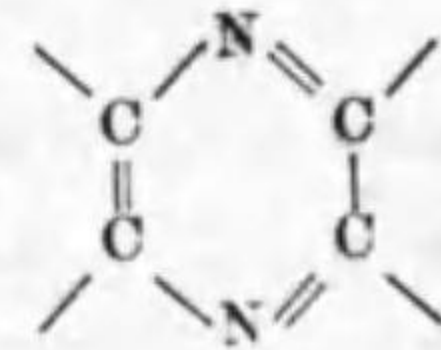
とする。ガロシヤニンはその代表染料で、p-ニトロジメチルアニン鹽



酸鹽と没食子酸とをメチルアルコールと共に加熱縮合せしめて作られ、クロム媒染の羊毛又は綿に染着し、堅牢な青紫色を與へる。尙本系に屬

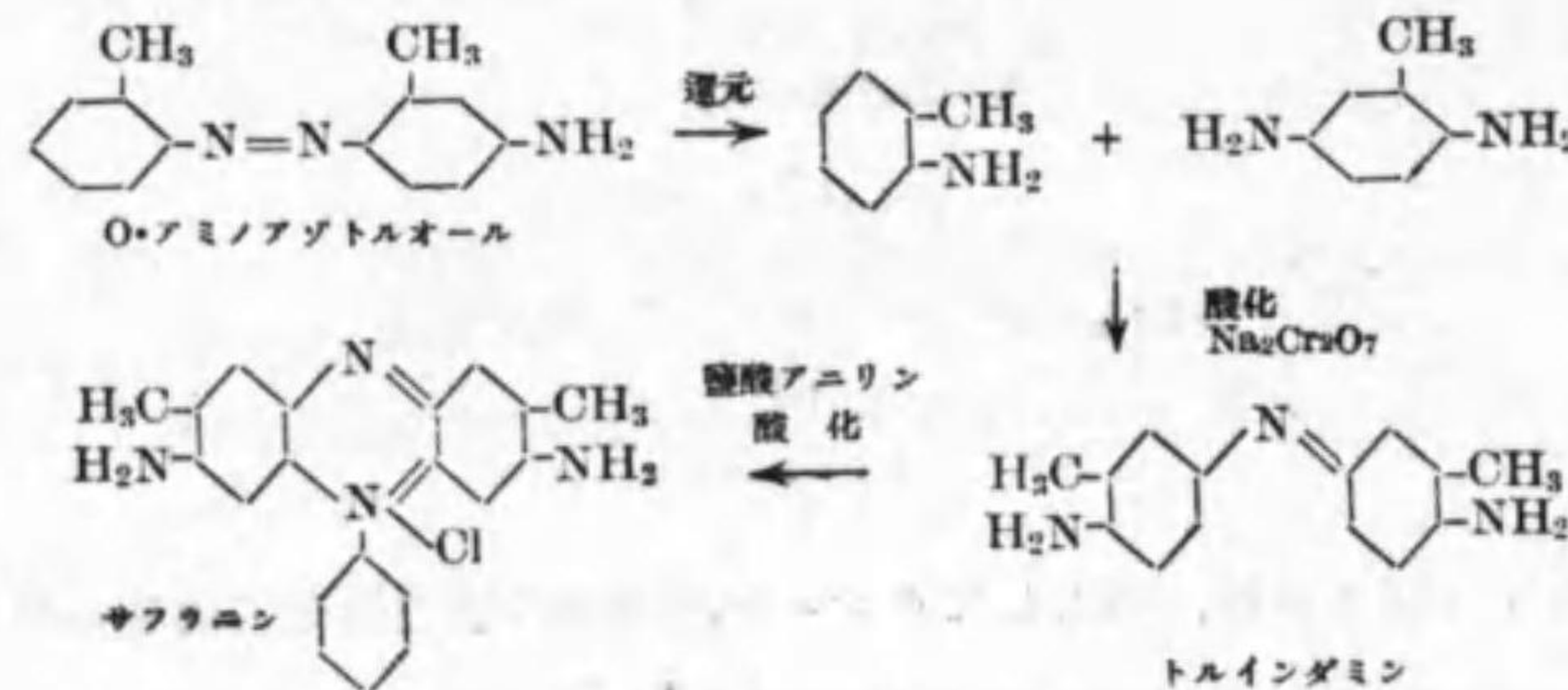
するメルドラ・ブリウも有名である。

(d) アジン類 本染料はアジン環



を發色團とする。こ

れにも亦區分があるが、サフラニンは著名であつて、o-トルイチンをチアゾ化し、これに o-トルイチンをカップルせしめ、o-アミノアゾトルオールとし、之を還元分裂せしめ、生成せる o-トルイチンと p-トルイレン・チアミンとを次式の如く酸化縮合せしめて作られる。

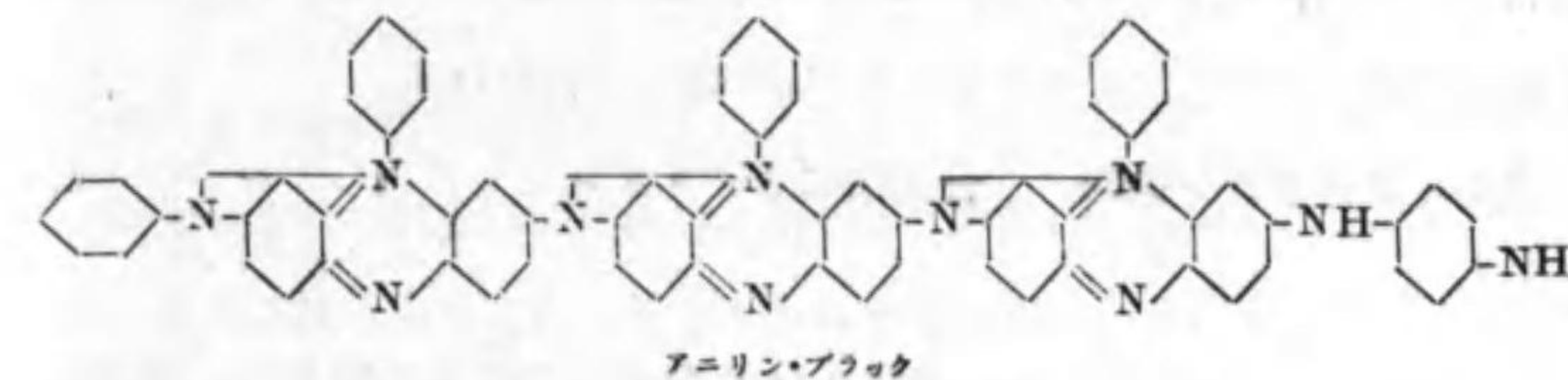


サフラニンは紅色鹽基性染料で、綿、羊毛等に用ひられるが、色相稍鈍く、堅牢度は低い。

サフラニン分子中の 2 個のアミノ基の中、1 個は容易にチアゾ化せられるので、種々のカップリングを行ひ、種々の染料が得られる。例へば β-ナフトールでカップルすると、鹽基性でタンニン媒染で綿を青色に染めるインドイン・ブリウが得られ、又フェニール化すると、マウヴェインが得られる。

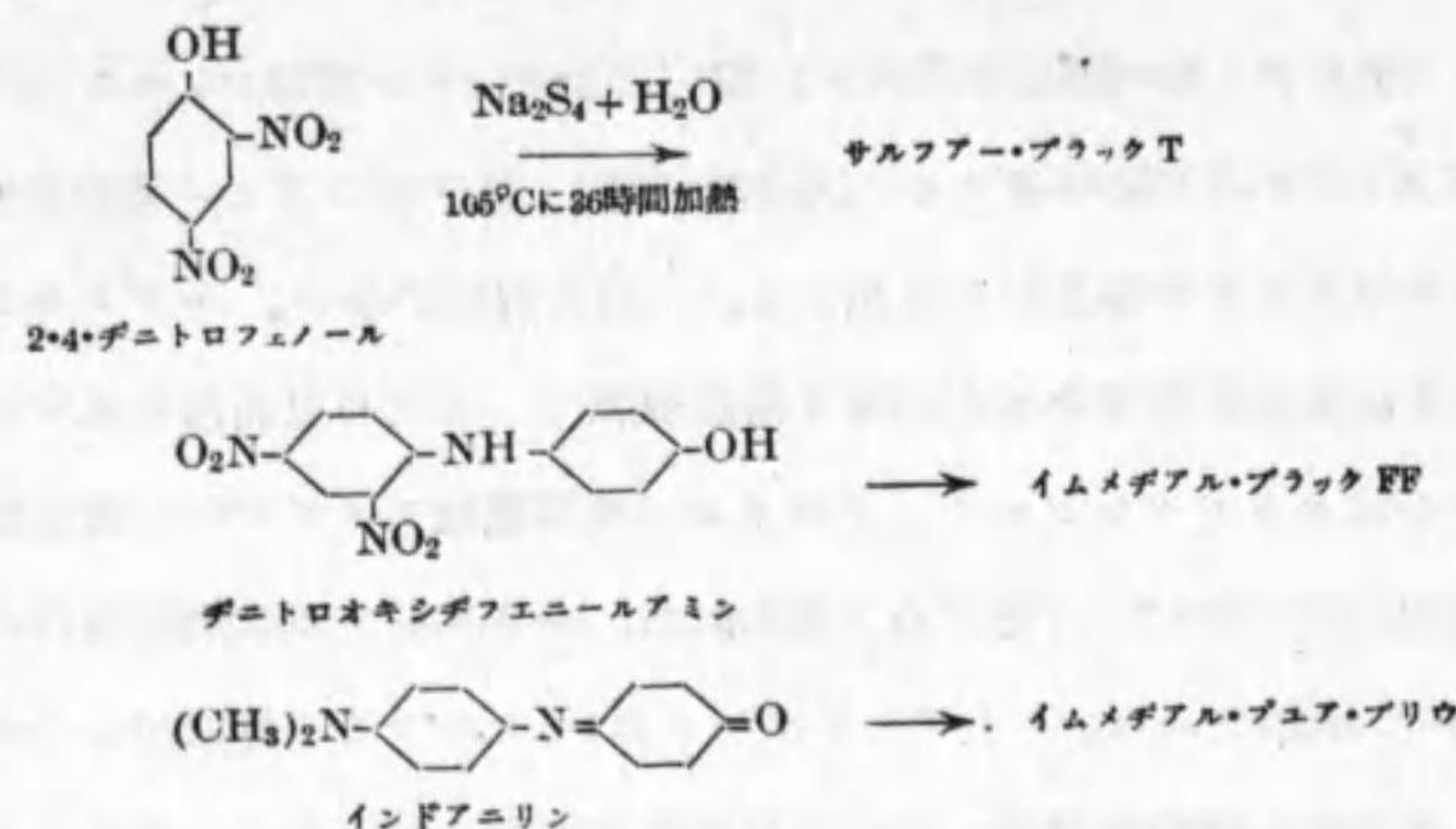
(e) インチュリン類及ニグロシン類 インチュリン類はフェニル・チフェナゾニウム・クロリド型の多アミノ誘導體に屬し、且之等のアミノ基の 2 個以上はフェニルアミノの形として存在する。一般に青色が多い。ニグロシンはインチュリン類と同型であるが、分子構造複雑で、灰色乃至黒色を呈する。ニグロシンはニトロベンゾール、アニリン、及び鹽酸アニリンの三者を鐵又は銅と共に 180~200°C に熱すると得られる。ニグロシンには酒精溶性の鹽基性染料で、酒精ワニス、タイプライターリボン、セルロイド等に用ひられるものと、水溶性の酸性染料で、絹の灰色染色に用ひられるものとある。ニグロシンは安價なので、各方面に盛に使用されるが、その 1 ヶ年の世界産額は 12,000 kg である。

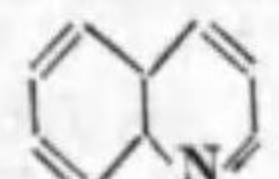
アニリン・ブラックは鹽酸アニリンを重クロム酸カリと硫酸又は過鹽素酸銅で酸化すると得られる弱鹽基性黒色染料で、綿の染色に多量に使用せられ重要である。構造は不明だが、次の如く、アジン誘導體と考へられる。



(10) 硫化染料 本染料は有機化合物を多硫化アルカリ Na_2S_x と共に熔融すると得られる。昔は鋸屑、麩、羊毛等を用ひたが、現今ではニトロ又はアミノ化合物等を原料とする。赤色、純紫色の外の色は凡て出来るが、黒色のものが最も重要である。

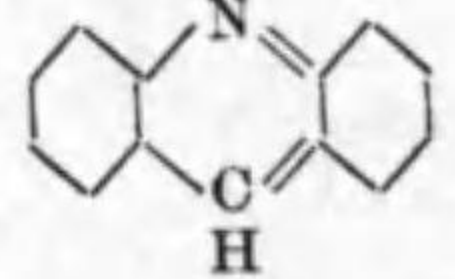
硫化染料の種類は數百種にも上るが、次に二、三の代表的染料の製造を示す。



(11) **キノリン染料** 本染料はキノリン  の誘導體である。

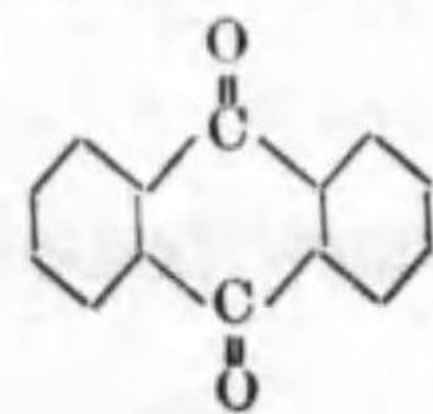
その多くは、寫真増感剤として、整色乾板及び全色乾板の製造に用ひられる。大體シヤニン類、イソシヤニン類、カルボシヤニン類に分けられる。

染色用としてはキノリン・エローが重要である。鮮麗なる帯緑黄色の酸性染料で、日光に強く、絹、羊毛に用ひられる。無水フタル酸とキナルチンとの縮合で生ずるキノフタロンをスルホン化して得られる。

(12) **アクリチン染料** 分子内にアクリチン  を有

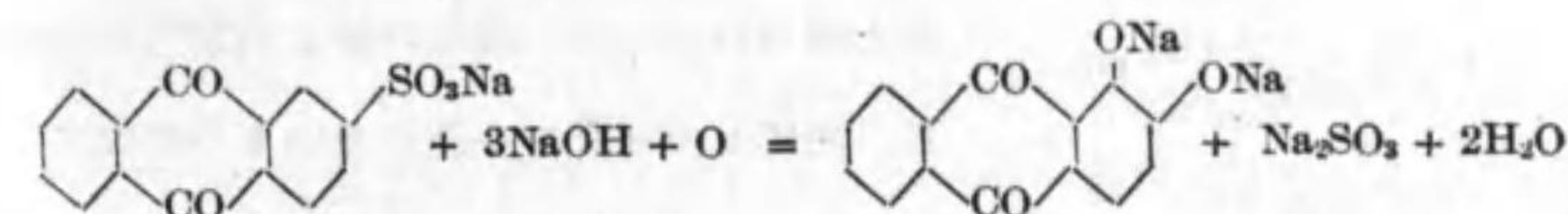
し、アルデヒド 1 分子と m-ジアミン 2 分子との縮合で出来る。鹽基性染料で黄色系が多い。アクリチン・エロー、フォスフィン等著名の染料もあるが、多くは皮革用に利用せられる。

(13) **アンスラキノン染料** アンスラキノン染料はアンスラキノンの誘導體で、優秀な染料多く、アゾ染料と共に現今染料の最重要のものである。媒染性と酸性と建染性とがあり、各々に又多数の種類がある。



(a) **媒染アンスラキノン染料** 本種の中で歴史的にも亦實際的にも著名なのはアリザリンである。1869 年グレーベ及びリーベルマンが従来茜根から抽出してゐた天然染料のアリザリンの構造を研究確定し、之をジブロムアンスラキノンのアルカリ熔融によつて合成し、茲に初めて天然染料の合成に成功したのである。併しその方法は工業的に不利なので、現在ではカラー Caro 及パーキン Perkin 兩氏が同時に別個に發明した合成法が用ひられてゐる。

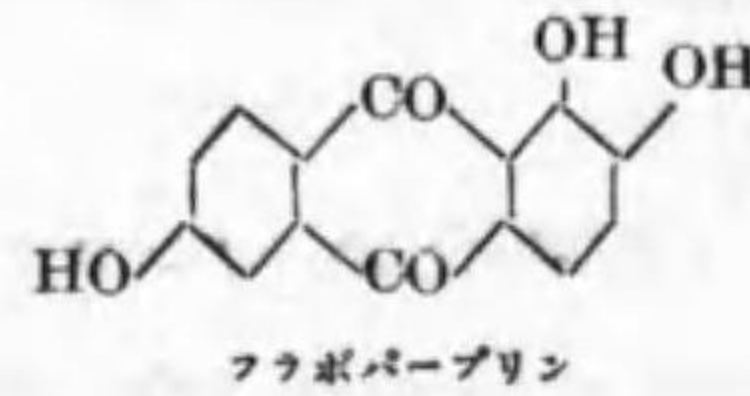
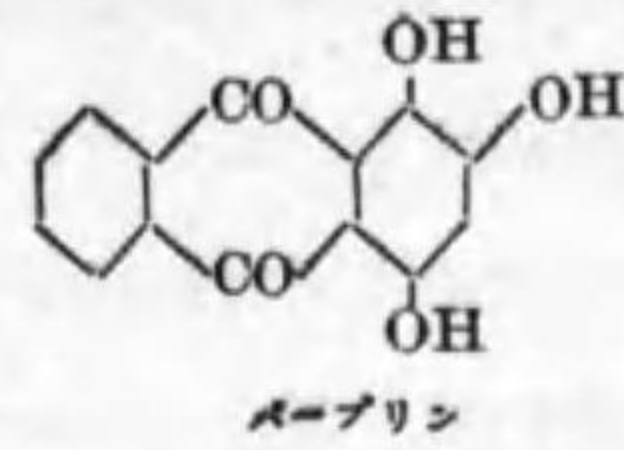
アンスラキノンに發煙硫酸 (45~50% SO₃) を作用せしめ、アンスラキノンの 2-スルホン酸ナトリウム (一名シルヴァー・ソルト) を得、之に NaOH 40% 水溶液と NaNO₃ 又は NaClO₃ の酸化剤を加へ、加壓罐で約 180°C で、約 50 時間熱すると、次式によりアリザリンが得られる。



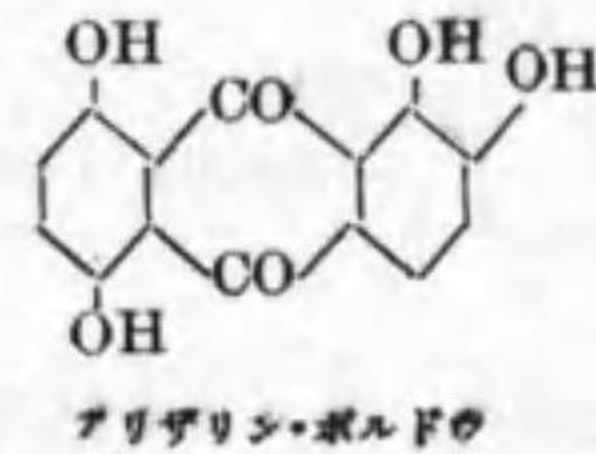
アリザリンは多色性媒染染料で、アルミニウムで赤色、クロムで褐紫色、第一鐵で黒紫色、第二鐵で褐黒色、第一錫で赤紫色の錯鹽を生ずる。主として綿の赤色染色に用ひられ、之をトルコ赤と稱する。極めて堅牢である。尙アリザリンは赤色レーキ顔料に用ひられる。

アリザリンを直接にニトロ置換して得られる 3-ニトロ誘導體を、硫化アルカリで還元し、3-アミノ誘導體となし、之をグリセリン、硫酸及びニトロベンゾールと共に熱すると、キノリン誘導體のアリザリン・プリウが得られる。又アリザリン・プリウに NaHSO₃ 2 分子を附加すると水溶性のアリザリン・プリウスが得られる。重要な媒染染料で、クロム媒染で羊毛、綿、絹等を堅牢な青色に染める。

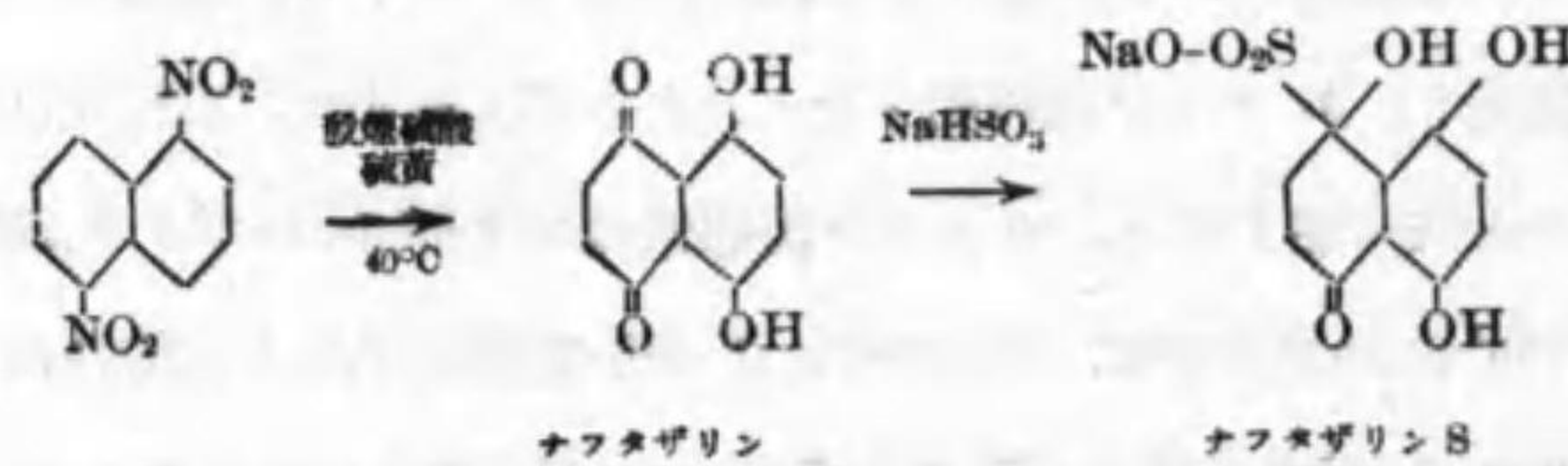
尙アリザリンはデオキシアンスラキノンだが、その外にトリ及ポリオキシ



更に、ポリオキシアンスラキノンの中では、アリザリン・ポルドウが有名であるが、この物はアリザリンを發煙硫酸(80%SO₃)と硼酸とで酸化す



ると得られる。Al 媒染の綿を赤紫色に染める。更にヒドロキシル基の多いものにはアンスラセン・ブリウ WR 等がある。尙アリザリン型と考へられてゐたが、實はそうでないものに、ナフトザリンがある。その中のナフトザリン B はデメトロナフトリンから、次の如く合成せられる。クロム媒染の羊毛、綿を黒色に染める。



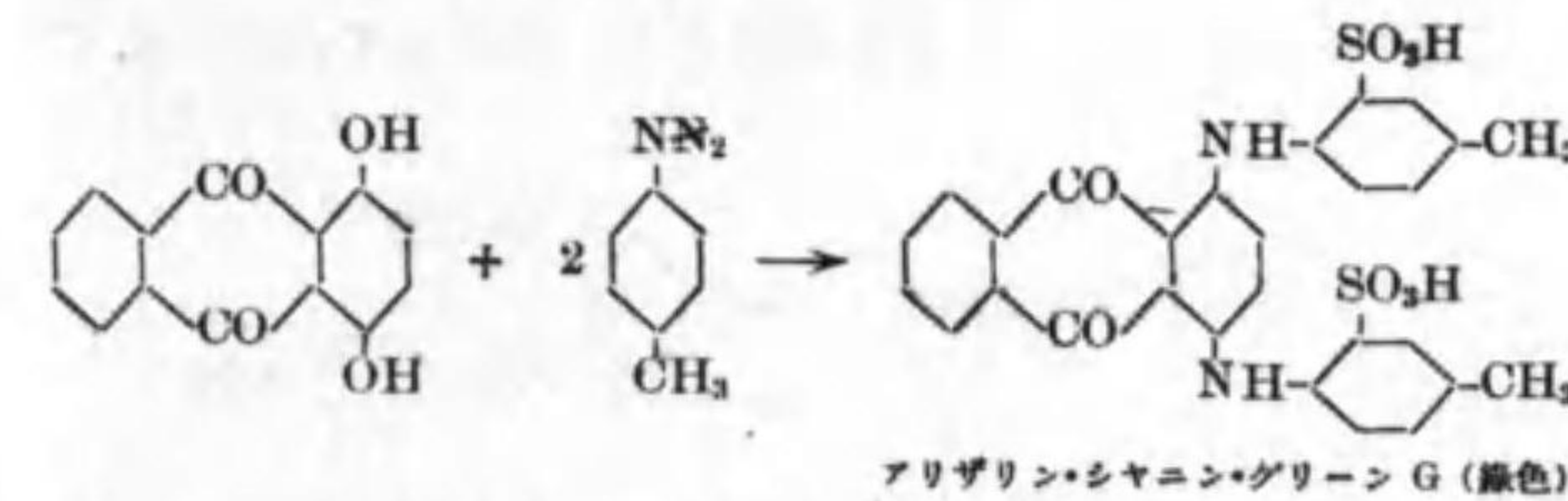
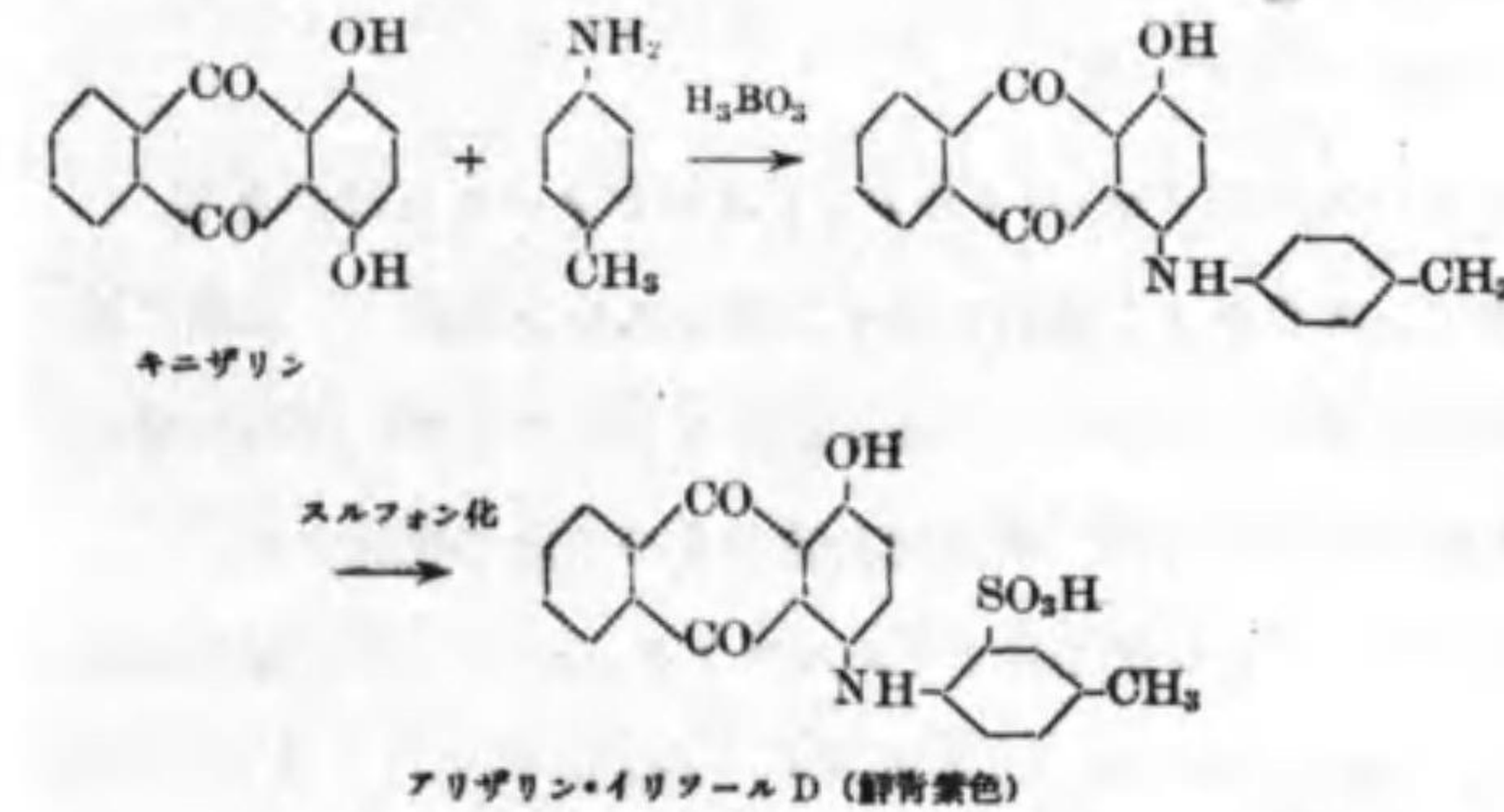
アンスラキノンがある。トリオキシアンスラキノンのパープリンは元來茜根の中に含まれてゐるが、アリザリンを MnO₂ と H₂SO₄ とで酸化すると得られる。Al 媒染の綿に緋色を興へる。又フラボマadderはアンスラキノン・2・6・チスルフォン酸のアルカリ熔融で得られ、Al 媒染の木綿を帯黄赤色に染める。

と得られる。Al 媒染の綿を赤紫色に染める。更にヒドロキシル基の多いものにはアンスラセン・ブリウ WR 等がある。

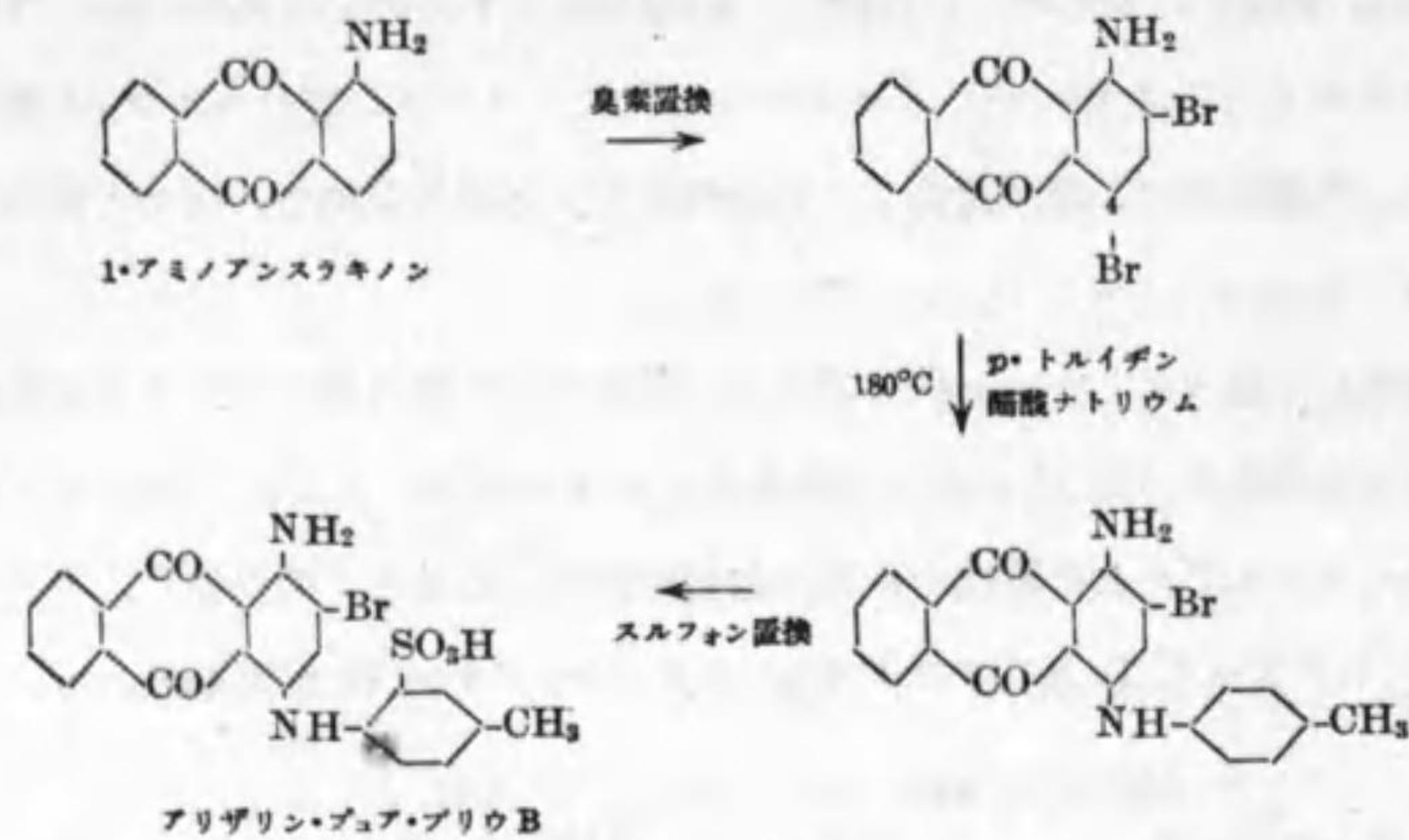
尙アリザリン型と考へられてゐたが、實は

(b) 酸性アンスラキノン染料 本染料はアミノアンスラキノン、アミノオキシアンスラキノン、アリルアミノアンスラキノン等のスルフォン酸である。色調鮮麗で、堅牢度高く、均染性を有する酸性染料で、極めて優秀なものである。

製法には種々あるが、一例を示すと、無水フタル酸及びヒドロキノンを濃硫酸及び硼酸と 120°C に熱して縮合せしめキニザリンとする。而してこれと p-トルイヂンとを硼酸の存在で加熱縮合せしめると、次の如く、アリザリン・イリソール D 及びアリザリン・シヤニン・グリーン G が出来る。



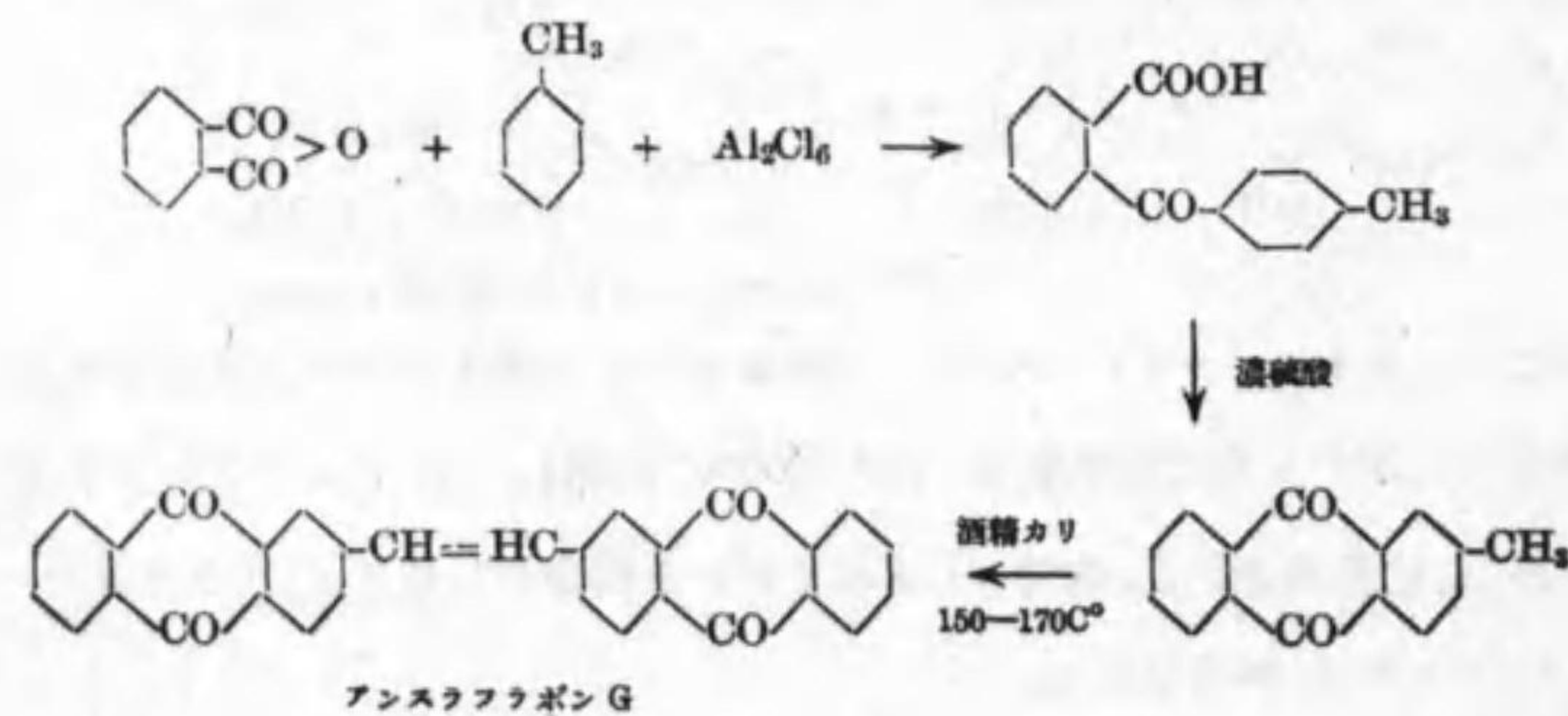
次にアンスラキノン・1・スルフォン酸カリウムと濃アムモニア水とを泥状二酸化マンガと共に加圧罐で 180~200°C に熱し、1・アミノアンスラキノンとし、之を臭素化し、次で p-トルイヂンと縮合せしめると、アリザリン・プア・ブリウ B が得られる。



尙この外にアンスラキノン・バイオレット及ルビノール R 等がある。

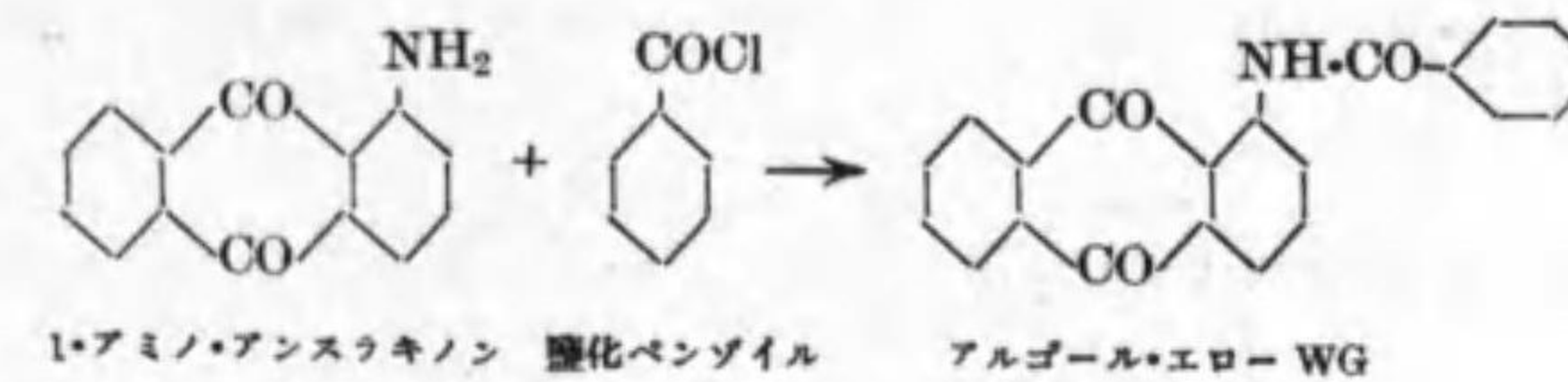
(14) 建染アンスラキノン染料又はインダンスレン染料 本種に属する染料は、堅牢度が極めて高いので、最も重要とされてゐる。化学的構造により、幾種にも区分せられるが、次に代表的のものに就て概説する。

アンスラキノンエチレン類では、アンスラフラボン G が帯緑黄色染料として著名である。無水フタル酸、トルオール、 Al_2Cl_6 を用ひ、フリーデル・クラフツ反応にて p-トルオール・0-安息香酸とし、更に分子内脱水にて 2-



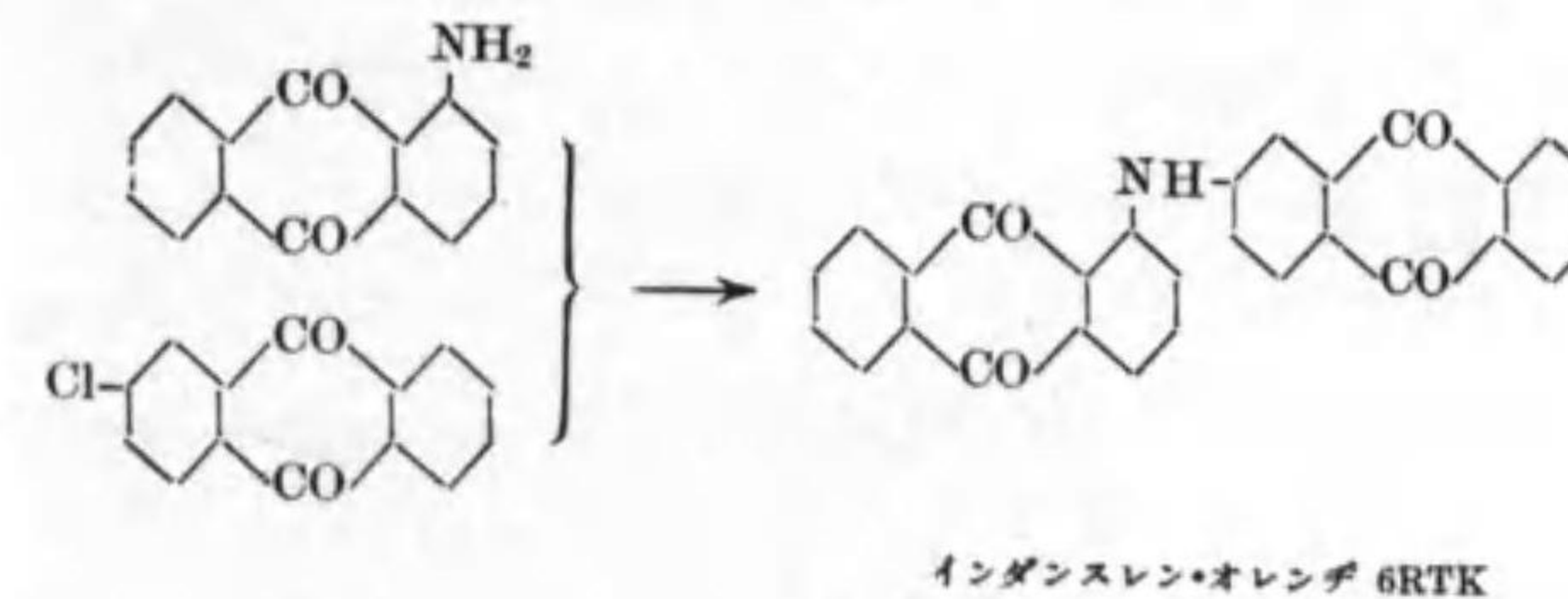
メチルアンスラキノンとし、之を酒精カリ熔融によりアンスラフラボン G とする。

アシルアミノアンスラキノン染料は、アミノアンスラキノンにニトロベンゾール溶液にて、鹽化ベンゾイルと共に熱し、ベンゾイル置換を行つて作られる。例へばアルゴール・エロー WG は次の如く作られる。

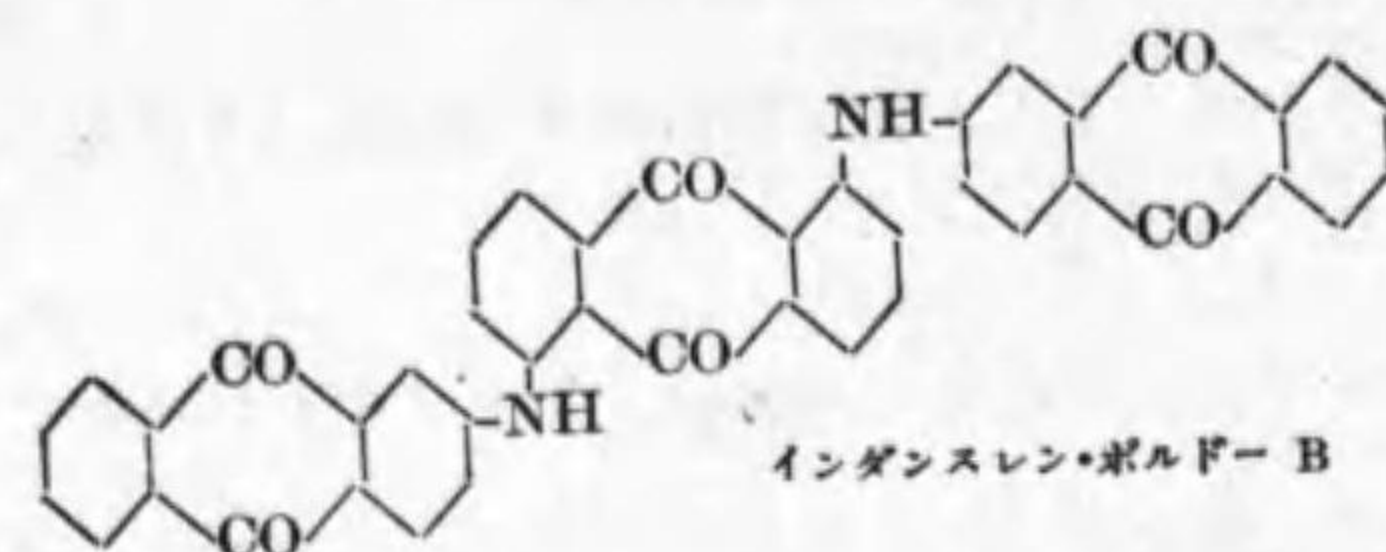




尙インダンスレン・レッド 5G, インダンスレン・バイオレット BBKG, ヘリンドン・エロー 3GN 等がある。

アンスラキノン・イミド類は、2 個以上のアンスラキノン分子をイミノ基 -NH- で連結した構造を有してゐる。合成法の代表的のものを示すと、1-アミノアンスラキノンと 2-クロルアンスラキノンとの各 1 分子と縮合剤たる無水醋酸ナトリウムと觸媒たる鹽化第二銅とをニトロベンゾールと共に煮沸すると、橙赤色のインダンスレン・オレンジ 6RTK が得られる。

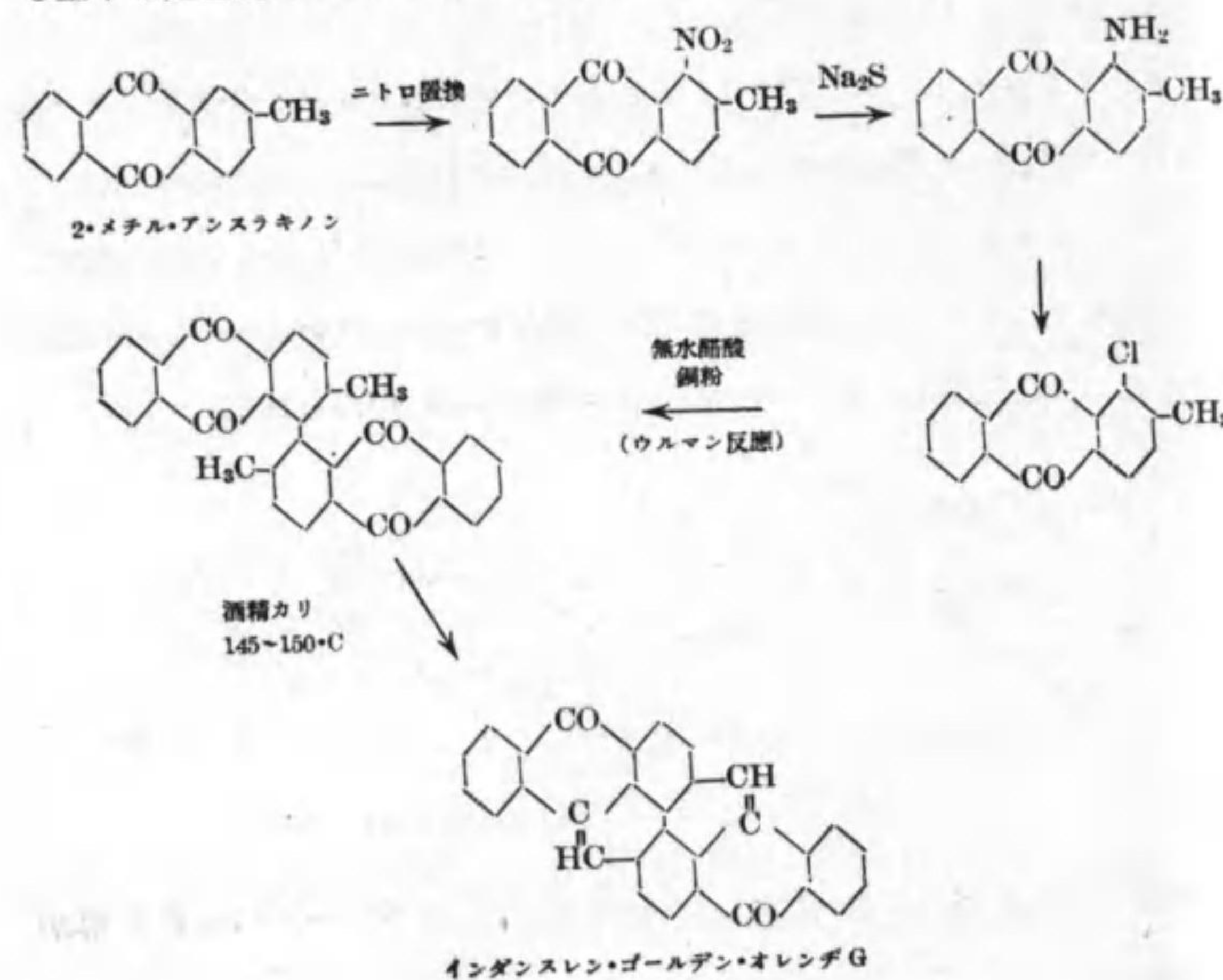


尙同一の方法によりインダスレン・ボルドー B, アルゴール・レッド B 等が得られる。

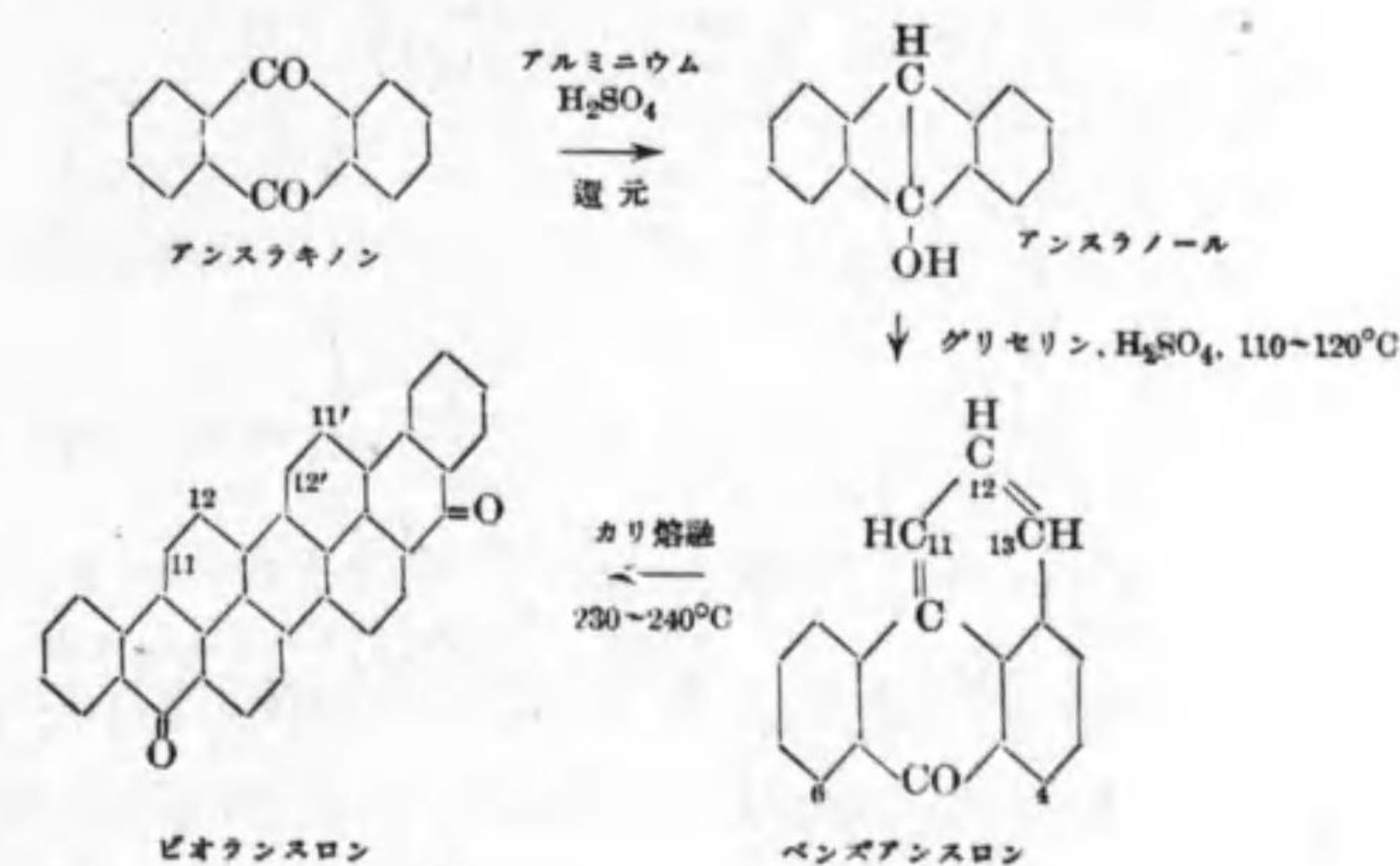


ピランスロン類及チベンズアンスロン類にあつては、前者は 8 個の炭素環から成り、分子内にピレン核  を有し、後者は 9 個の炭素環から成り、分子内にペリレン核  を有する。

前者の一例であるインダンスレン・ゴールド・オレンジ G は、鹽素に耐ゆる堅牢な橙色染料で、次の如く合成される。

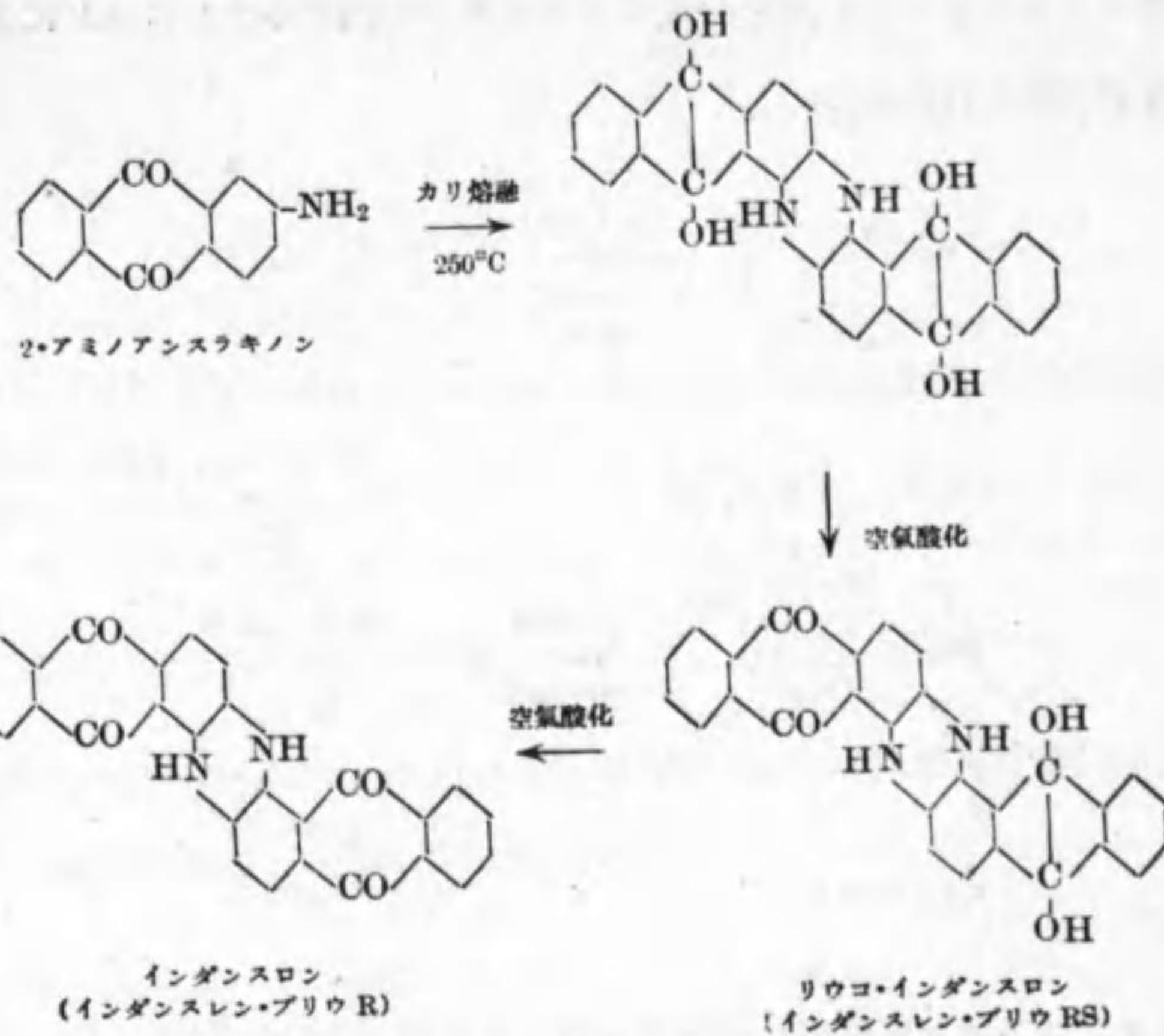


チベンズアンスロン類を合成するにはその一例ピオランスロンに就いて見ると次の如く行はれる。

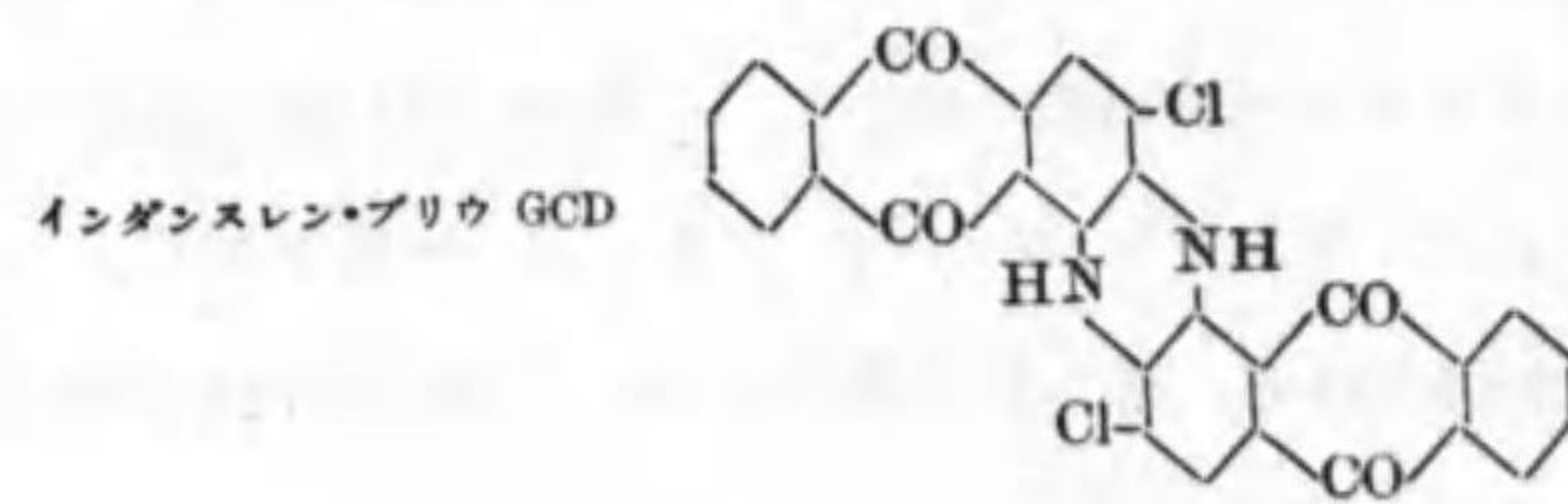


ピオランスロンは堅牢な暗青色染料であるが、その分子内の 12, 12' の二點は反応性最も大であつて、其處に種々の基を置換誘導し得られる。例へばインダンスレン・グリーン B は 12, 12'-ジニトロ・ピオランスロンであつて、染色の際、ヒドロサルファイトにより還元され、12, 12'-ジアミノ化合物となり綠色を呈する。更にこのジアミノ化合物を次亜鹽素酸鹽で酸化すると、頗る優秀な黒色のインダンスレン・ブラック B が得られる。又ピオランスロンを二酸化マンガ及び硫酸で酸化し、二箇の OH 基を誘導した上、之をメチル置換すると、カレドン・ジェード・グリーン、一名インダンスレン・ブリウ・グリーンが得られる。鮮かな青綠色を有し、綠色染料中最も堅牢である。

次にアンスラキノン・チヒドロアジン類があるが、その基準となるものはインダンスレン又はインダンスロンで、その合成は次の如く行はれる。

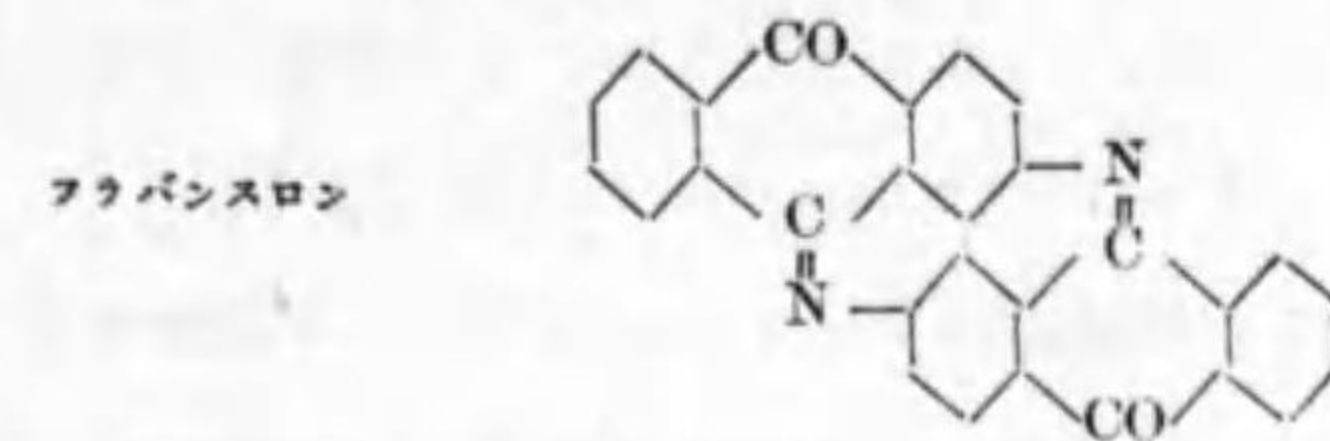


インダンスロンは青色で日光、酸、アルカリに耐ゆるが鹽素に弱い。然るにこれにハローゲンを誘導し、或はチメチル誘導體となすと鹽素にもよく耐へる。ハローゲン化のものはインダンスレン・ブリウ G.C.D, チメチル誘導體はインダンスレン・ブリウ RK と云はれる。

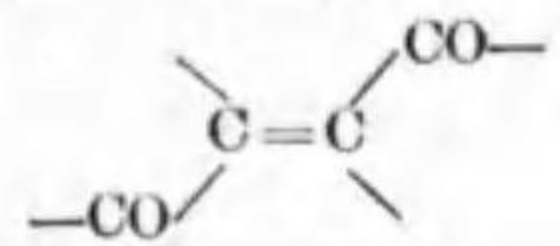


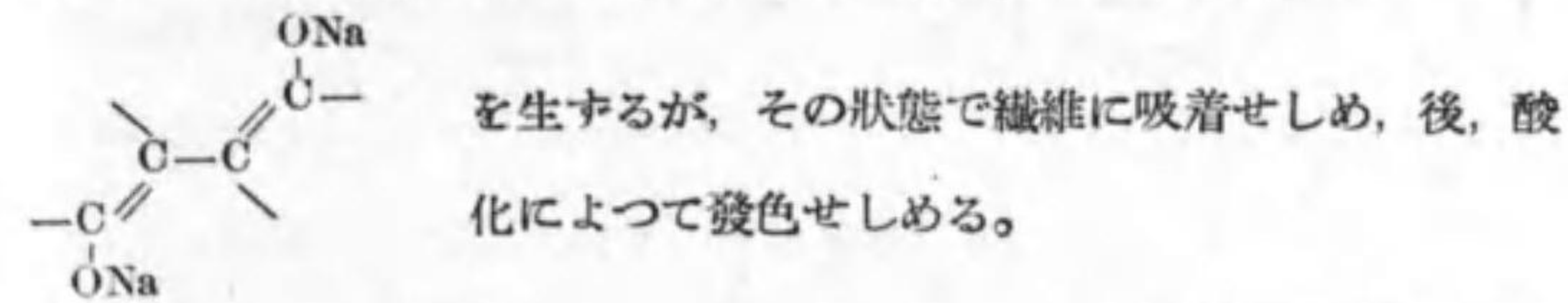
フラバンスロンは、2-アミノアンスラキノンのカリ熔融で、インダンスロンを作る際に、温度を 330~350°C とすると少量得られるが、工業的には、

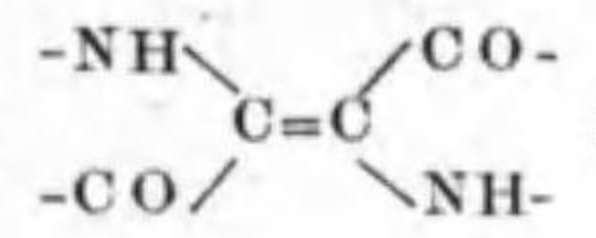
2-アミノアンスラキノンと五鹽化アンチモンとをニトロベンゾール溶液にて煮沸して作られる。



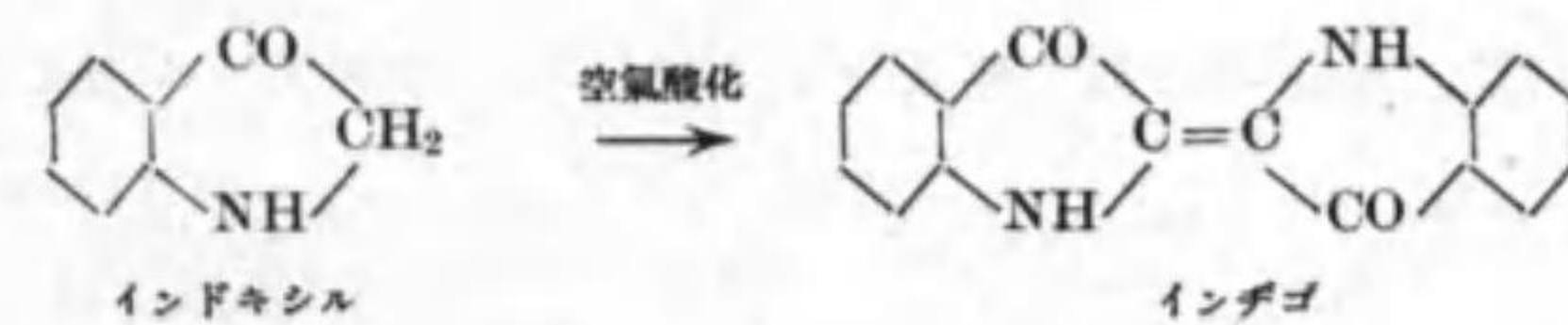
尚以上の外に、アンスラキノン・チオキサントン染料其他がある。

(15) **インヂゴイド染料** 本染料は發色團として  を有し、その水に不溶性の誘導體は、何れも建築々料に屬する。本染料は之をアルカリ性還元剤によつて處理すると、水溶性リウコ化合物



本染料の中、從來有名なインヂゴ及其誘導體は  を發色團とするがインヂゴ即ち藍はその代表物である。

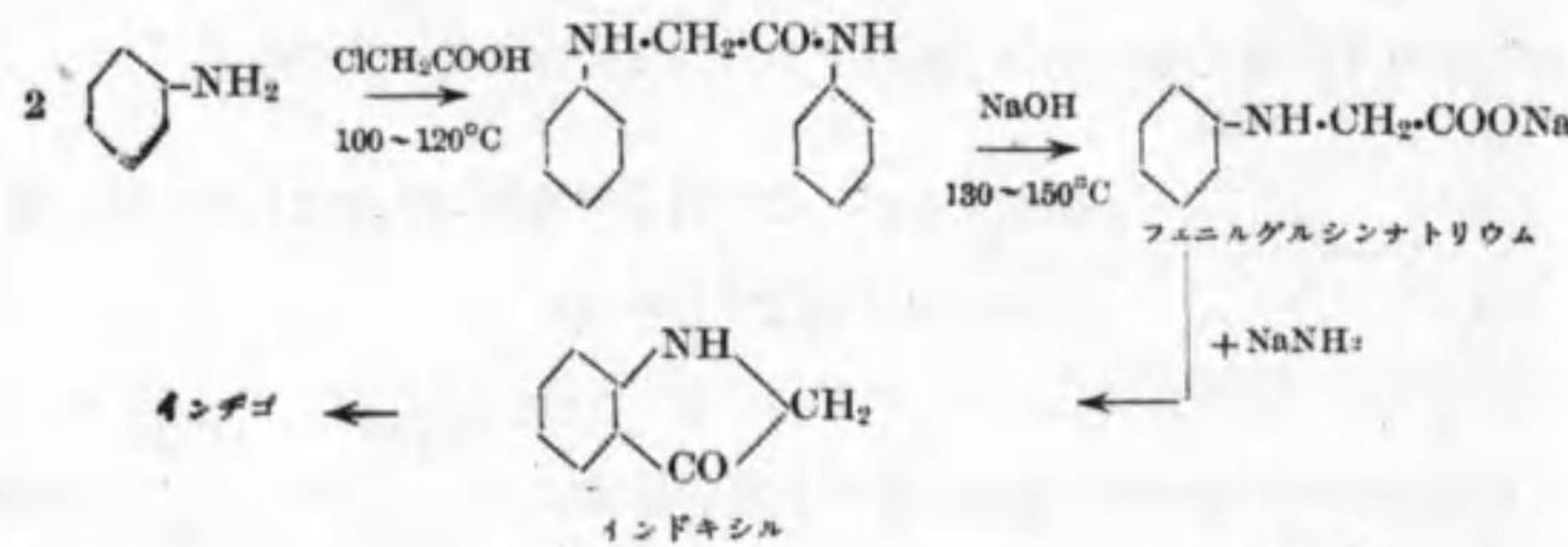
インヂゴは古來有名な天然染料であるが、インヂゴフェラ屬植物の葉部にインヂカンと稱する配糖體として含有されてゐる。インヂカンは酸又は酸酵によつて加水分解し、インドキシルとなり、更に空酸化してインヂゴとなる。



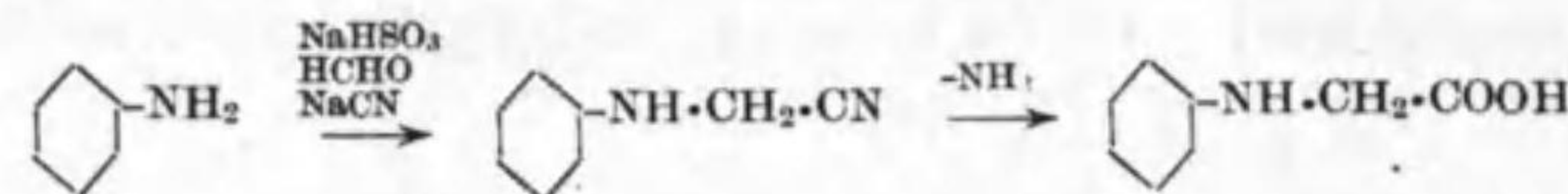
併し天然藍は近時殆ど用ひられない。

インヂゴの合成法には、イサチンから出発するバイヤー・エムマーリング Baeyer-Emmerling 法、0・ニトロアセトフェノンから出発するエムマーリング・エングラール Emmerling-Engler 法を初めとして多数あるが、現今工業的に実施されるものは、ホイマン Heumann の方法である。

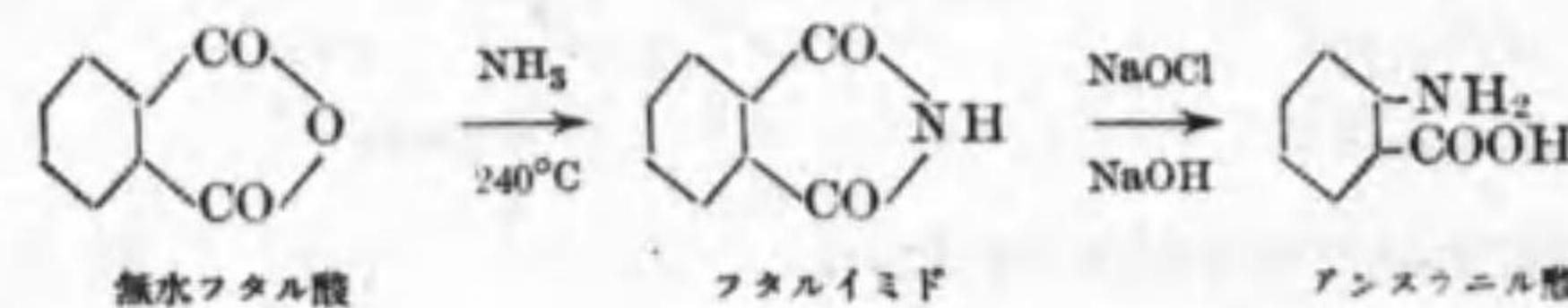
ホイマンの第一法は先づ過剰のアニリンとモノクロル醋酸とを 100~120°C で縮合し、フェニルグリシン・アニリドを作り、之を鹼化してフェニルグリシン・ナトリウムとなし、次で之をソーダアミド NaNH_2 又は金属ナトリウムとアモニアガスとの存在にて苛性ソーダにて熔融し、インドキシルを作り、之を水に溶解し空気で酸化しインヂゴを沈澱せしめる。



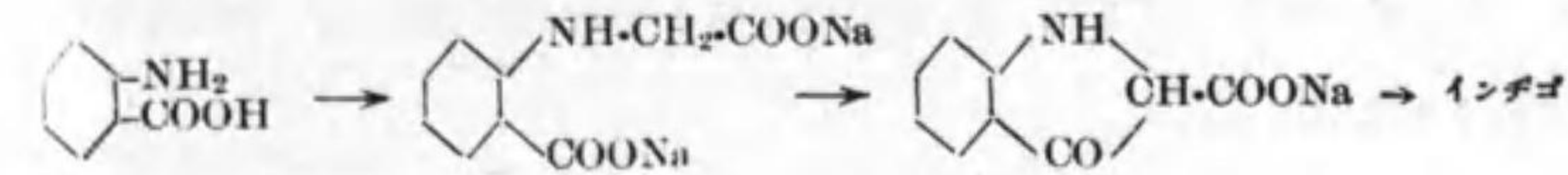
尙フェニルグリシンは、重亜硫酸ソーダの水溶液に、ホルムアルデヒドとアニリン油と青化ソーダとを順次に加へ、析出するニトリルを分取し、之をアルカリ・メチウムで温め、アモニアを放出せしめて得られる。



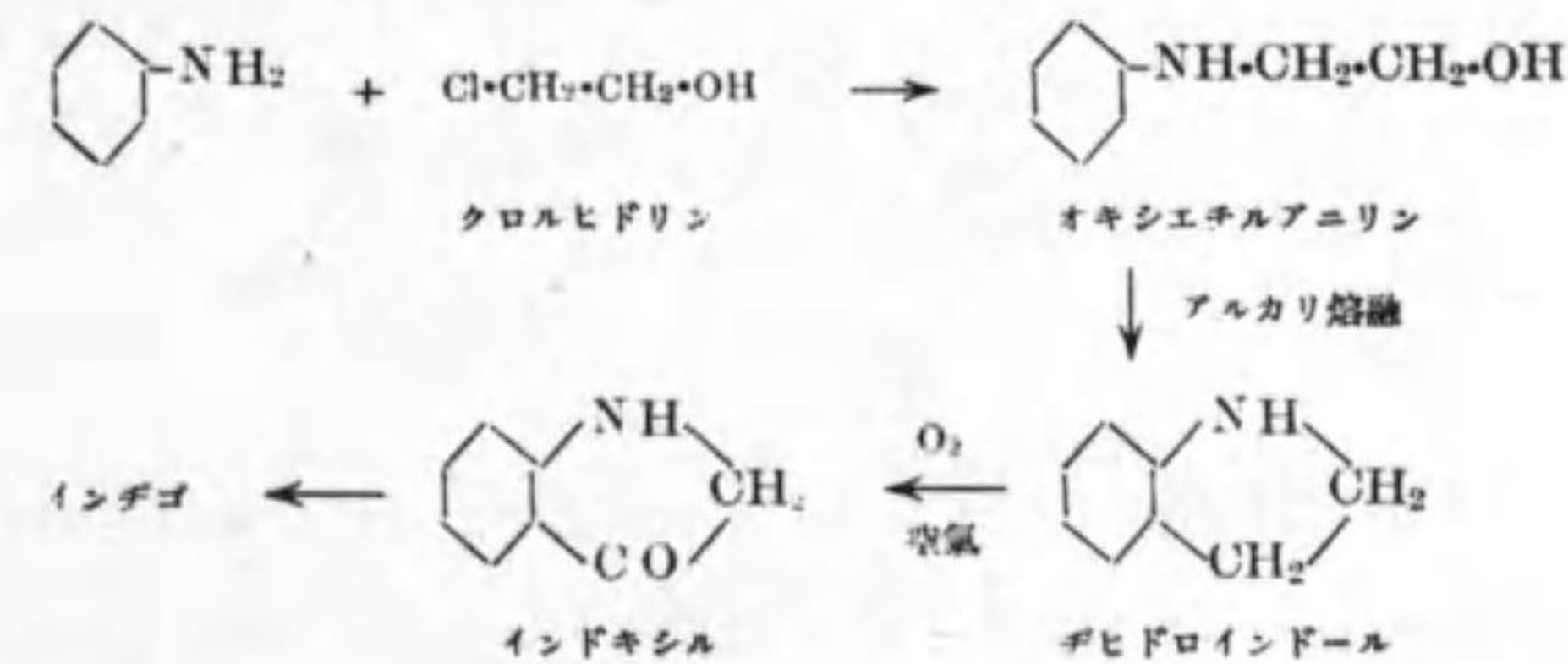
ホイマンの第二法は次の如く無水フタル酸からアンスラニル酸を合成し



アンスラニル酸とモノクロル醋酸とからフェニルグリシン・O・カルボキシル酸ナトリウムを作り、之をアルカリ熔融してインドキシル・カルボキシル酸ナトリウムとし、その水溶液に空気を通じインヂゴを沈澱せしめる。

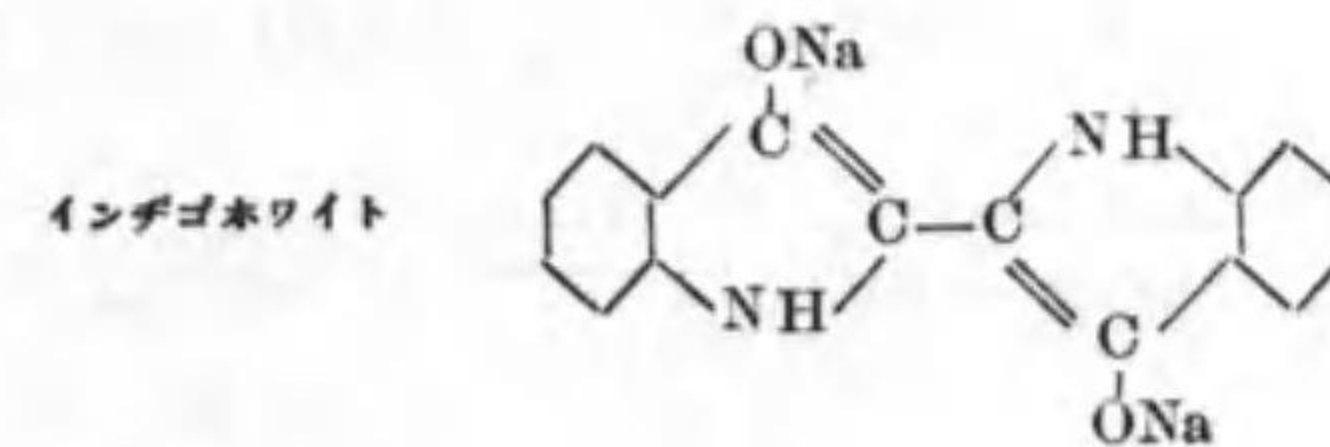


尙最近にクロルヒドリンとアニリンとから合成する方法もある。

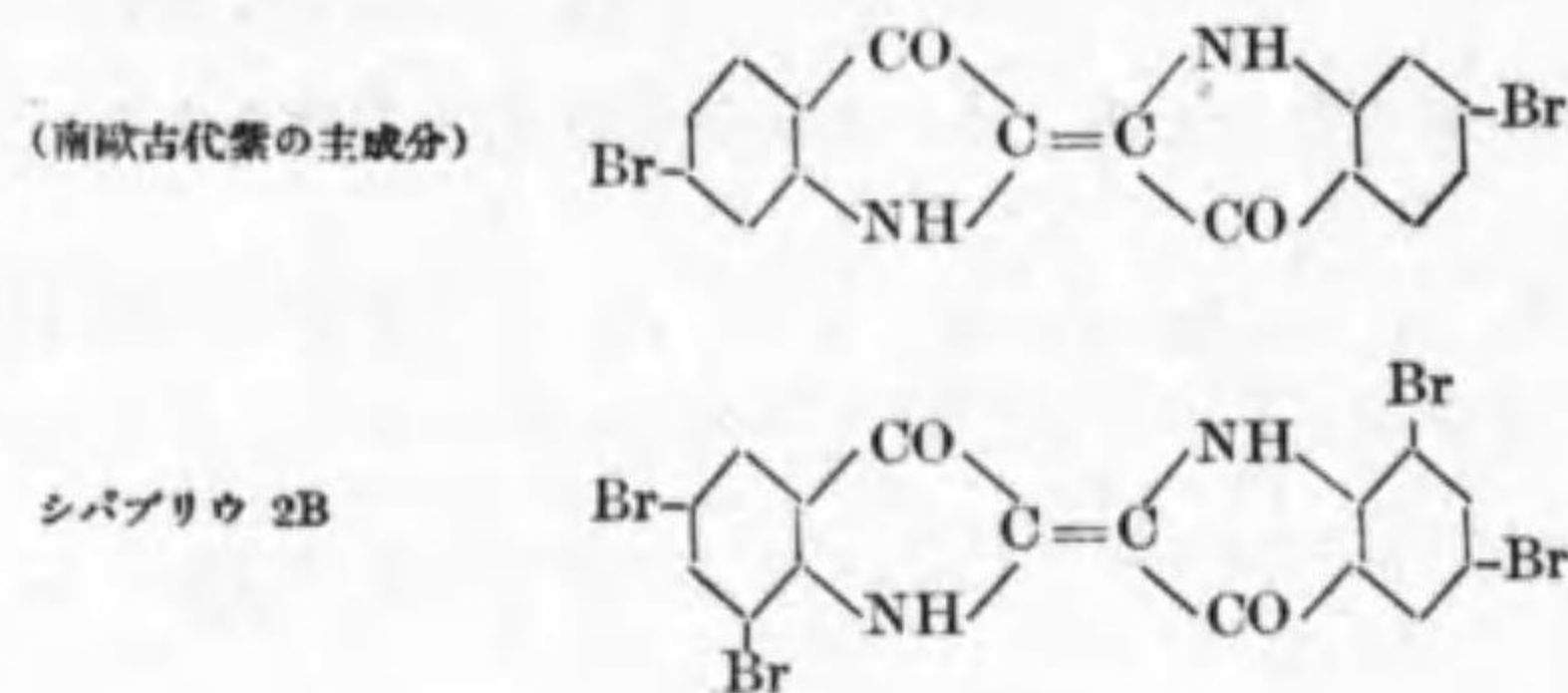


インヂゴは暗青色建築染料で、極めて優秀であるが、堅牢度に於ては、インダンスレン・ブリウヤヒドロ・ブリウに幾分劣る。殊に鹽素、酸化剤に対する抵抗性に乏しい。併し木綿、麻、羊毛、絹等に染着し、應用廣く、年製産額は世界を通じ 10,000,000 kg に達する。

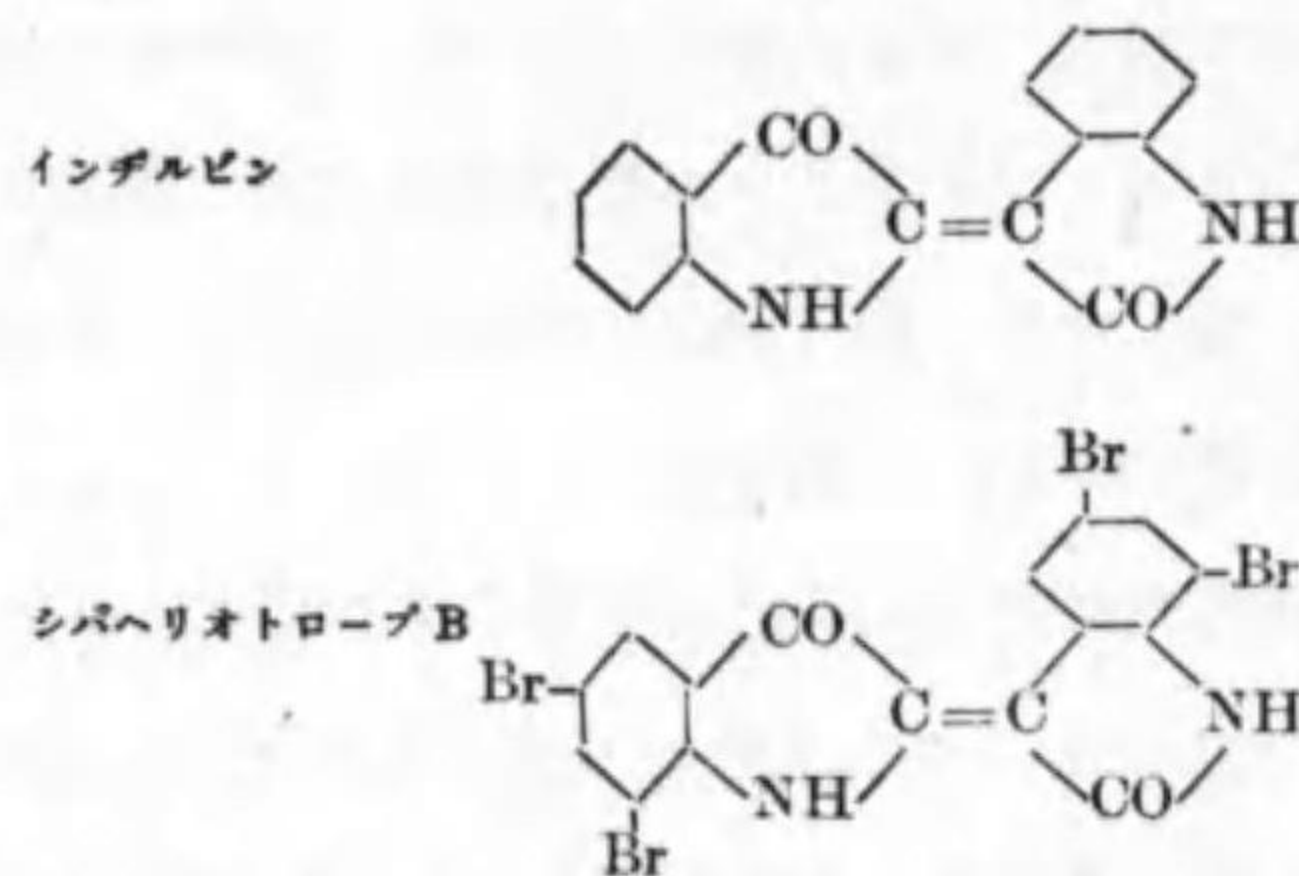
インヂゴには種々の誘導體がある。黄色水溶液のインヂゴ・ホワイト又はリウコ・インヂゴは、インヂゴをアルカリ性ハイドロサルファイト或は亜鉛木と石灰等のアルカリ還元剤で還元すると得られる。この物は空気に觸れると容易にインヂゴに戻る。



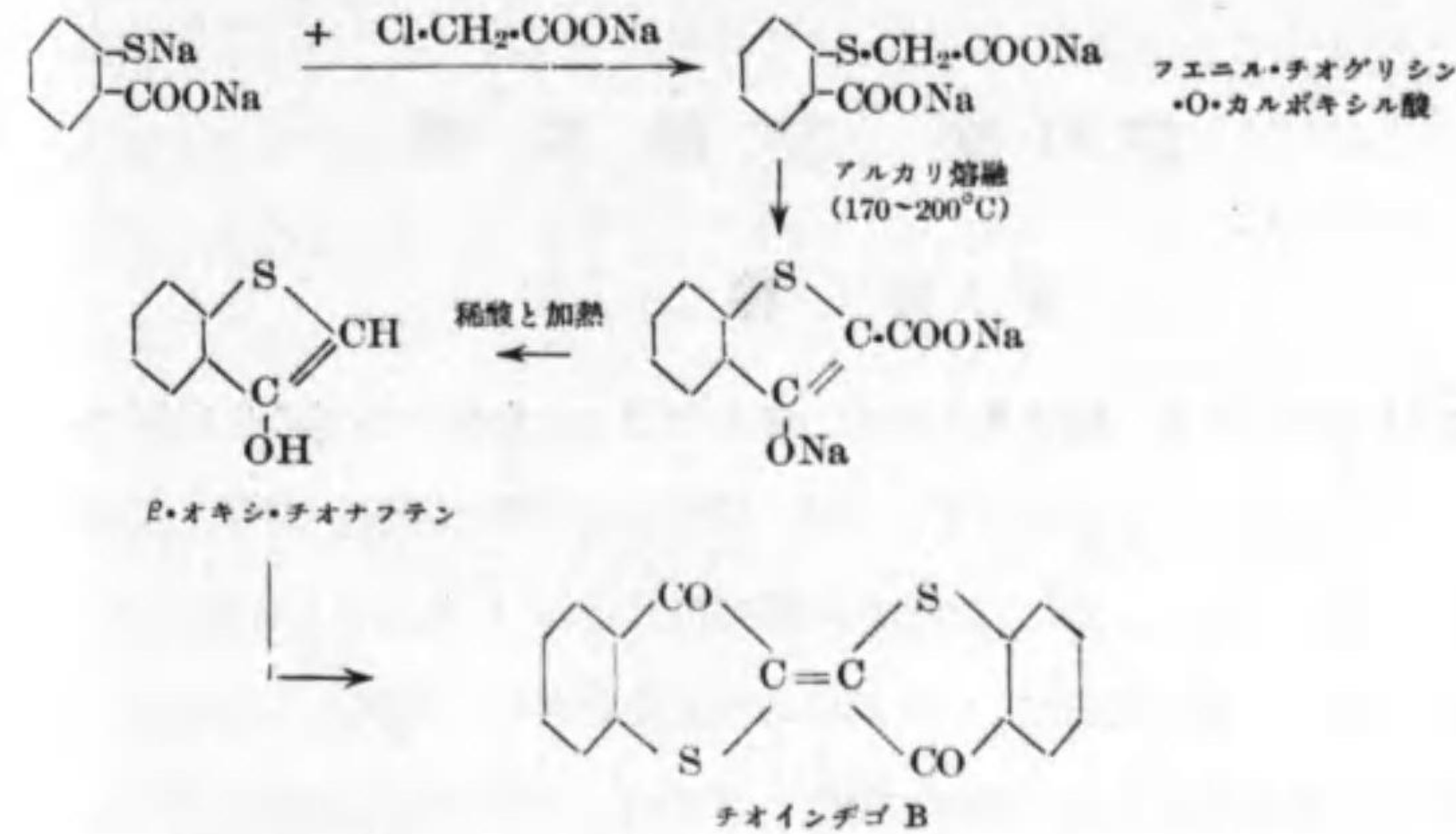
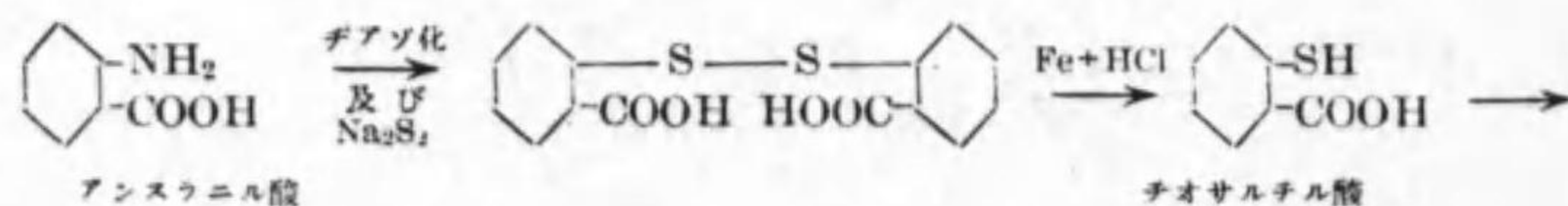
尙インヂゴ・ホワイトには $\text{ONa} \rightarrow \text{OSO}_2\text{Na}$ となつたエステルもある。
 インヂゴのハローゲン誘導體には種々あるが、その中で、6・6'・ジブロム・インヂゴは南歐古代紫の主成分と同一で赤紫色の建築々料であり、又テトラブロム・インヂゴのシバブリウ 2B は青色建築々料として優秀で、本邦で中形浴衣地に大に用ひられる。



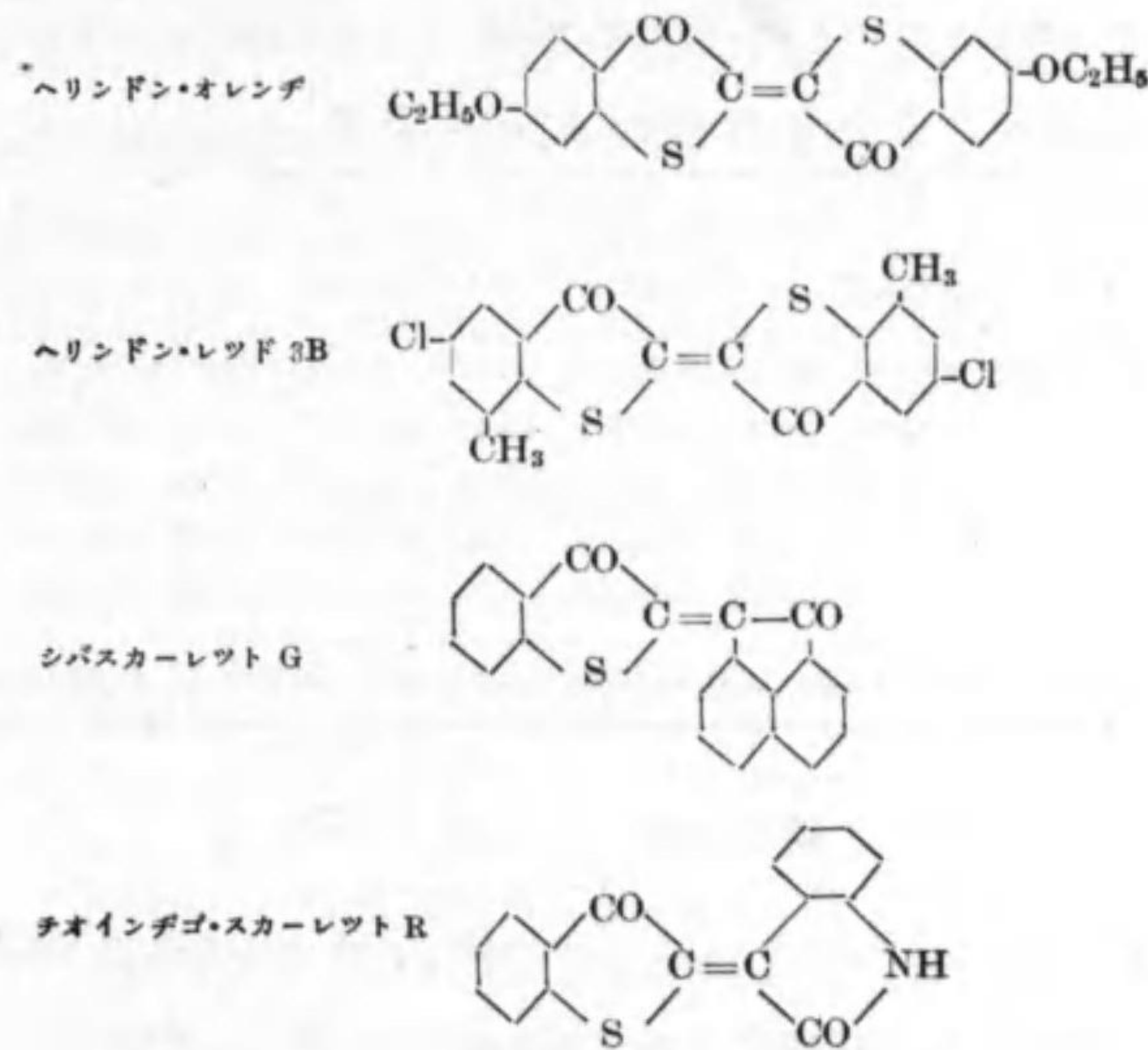
更にインヂゴの異性體としてインヂルピンがある。それ自身は重要でないが、その誘導體のシバヘリオトロブ B は美しい赤紫色建築々料である。



尙 β ・オキシ・チオナフテンを構成々分とするインヂゴイド染料にも優秀の建築々料がある。其中最簡單のチオインヂゴは、次の如く合成される。



チオインヂゴ B は暗紫色の建築々料で、インヂゴよりも堅牢度が高い。
 尙チオインヂゴ B の $-\text{CH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{SC}_2\text{H}_5$, $-\text{NH}_2$, ハローゲン誘導體には緋色乃至赤色染料もあつて、次の種類は著名である。



第51章 紡織纖維

第1節 總說

衣類は風雨，寒暑，傷害等を防ぎ，兼ねて風采を粉飾する爲めに着用されるものであるが，之が着用に當つては，精神及び肉體に不快，苦痛，不便等を與へてはならない。従てその原料の紡織纖維は，(1)なるべく比重小さく，(2)強度大きく，伸度適當で，(3)適度の吸水性を有し，濕潤しても強度の減少，伸度の増加少なく，(4)適度の硬さ，柔かさ，弾性及び可塑性を有し，(5)觸感心地快く，(6)纖維なるべく細く，(7)紡績纖維にあつては適當の長さとなつてを有し，(8)なるべく純白にして染色性良く，(9)生産多量で安價なる事が必要である。之等の條件から見ると，綿，絹，麻，亞麻，羊毛，レーヨン，ステーブル・ファイバー等は紡織纖維として適當してゐる。

重要紡織纖維世界生産量

	1913		1928		1929		1933		1937	
	1000 kg	%	1000 kg	%	1000 kg	%	1000 kg	%	1000 kg	%
綿	4,388,000	85.38	5,163,000	82.44	5,806,000	83.53	4,762,000	79.87	8,500,000	82.06
羊毛	626,250	13.55	872,200	13.93	876,200	12.61	829,500	13.91	960,000	9.27
絹	42,900	0.83	61,400	0.98	65,200	0.94	54,050	0.91	60,000	0.58
人絹	12,250	0.24	166,013	2.65	199,757	2.87	303,249	5.09	538,535	5.20
スフ	—	—	—	—	3,493	0.05	13,334	0.22	298,999	2.89
計	5,139,400	100.00	6,262,613	100.00	6,950,650	100.00	6,665,008	100.00	10,857,584	100.00

第2節 綿

綿は綿葵科のゴシッピーム *Gossypium* の種子に生ずる毛茸で，種子細胞の變形したものである。綿植物は大體温熱帯地方に生育し，北半球では3~5

月に播種するが，80~90日目で開花し，70~80日目に結實し，次で圖に示す

如く實朝が破れ種子に密生した纖維が散開する。之を棉花と稱する。

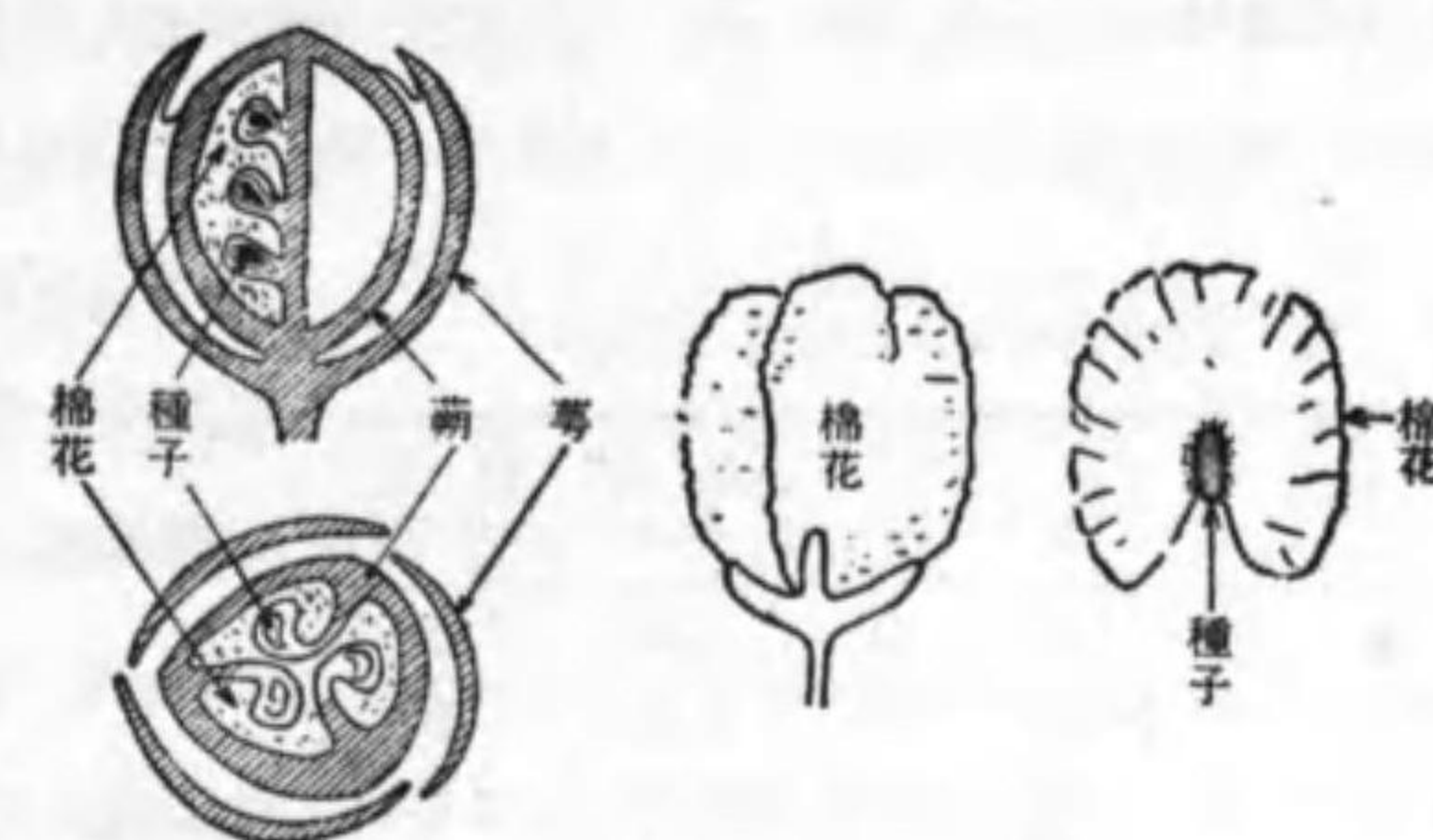


圖 51.1 棉花

棉花は種子の付いたまゝ採集するが，之を繰綿して纖維を分離する。繰綿機に

は，回轉子式と圓鋸式とある。

繰り取られた纖維は，之をリントと稱するが，棉の種類によつては，この長纖維の外に，極めて短い纖維が尙密生してゐる。これをリントと稱し，特別の圓鋸繰綿機で分離する。長さ 5 mm 以下で，紡績には使用し悪いが，化學工業で纖維素原料として用ひられる。尙種子からは棉實油が採取出来る。平均綿纖維 35%，リント 10%，棉實油 20%，殼皮 35% が得られる。棉實工業はアメリカで盛だが，北支那に於ても計畫され，既に一部實施されてゐる。

以上の如くして得る原綿の化學組成は次の如くである。

原綿組成%

水分	6~7
纖維素	83~84
油脂臘質	6~7
ペクチン質，原形質	1~2
灰分	1~2

原綿は，機械的に精製して紡績に掛ける。紡績絲には，比較的短い纖維を

不定な方向に絡み合はした番手（1番手は840ヤードの長さの封度数）の小さい梳綿糸 Carded yarn と、比較的長い繊維を大體平行に絡ませた番手の大きい精梳綿糸 Combed yarn とある。紡績糸又は綿布は、多くはアルカリ

綿繊維の大きさと撚数（平均）

種類	長さ mm	直径 mm	撚数 no/cm
海鳥綿	40	0.016	118
エヂプト綿	35	0.018	90
ブラジル綿	30	0.020	82
ペル - 綿	30	0.020	-
米綿	25	0.019	76
印度綿	23	0.021	60

煮沸及び漂白して、前表の非纖維素分を除き、精製漂白する。

綿繊維の形態は、別章で圖示

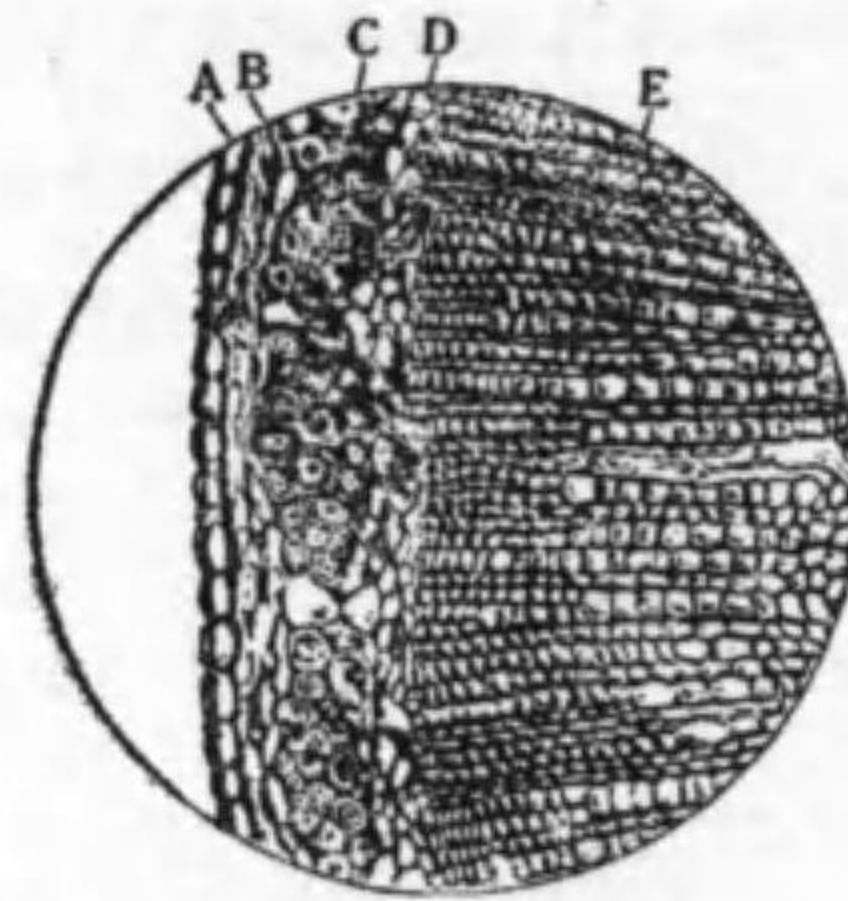
したが、その長さ、直径、撚数は品種で異なる。

長く細く撚数の多いもの程よいのは當然である。

第3節 麻類

(1) 亞麻纖維

亞麻 Flax には多数の種類があつて、特に亞麻仁油採集に適するものもあるが、纖維を得るには *Linum usitatissimum* が最もよい。冷濕の氣候を好む1年草で、莖は3~4尺に達する。多くは種子が成熟する直前に刈り入れる。ロシア、ベルギー、イギリス等は有名な産地だが、我國では北海道に産する。



A. クチクル質(外皮)
B. 柔軟細胞(中皮)
C. 表皮
D. 形生層
E. 木質部

圖 51の2 靱皮

刈り取つた莖は、之を束ねて、流れの弱い冷い軟質の川水に浸漬し、10~20日間放置する。地方によつては溜水に浸漬する。靱皮と柔軟細胞及び木質部との間にあるペクチン質は酸酵され、靱皮は分離する。之を

レッチング Retting と云ふ。酸酵は主として微生物のバシラス・アミロバクテリ *Bacillus Amylobacter* によつて行はれ、ペクチンは分解して、炭酸ガス、水素、醋酸、乳酸、アセトン、アルコール等を作る。尙酸酵法の外に弱アルカリ溶液で煮沸處理する方法、又は油エマルジョンで加温處理する方法等がある。かくして得る纖維は必要に応じて更に漂白其他に附し精製する。

亞麻 Flax はリンネル Linen とも云はれる。

(2) 大麻 大麻 Hemp はカンナビス・サチバ *Cannabis sativa* と稱する1年草の靱皮で、亞麻同様にレッチングで纖維を分離する。

尙麻類及其の類似品に黄麻、苧麻、商麻其他種々ある。

第4節 絹

蠶 *Bombyx mori* は成熟すると、體内に生産貯藏した粘液を吐き出して絲となし、それで繭を作り、自身は繭の中で蛹に化する。繭は長さ3~3.5cm



幅 1.75~2.5 cm で、一般に中央がくびれた長卵形をなし、外中、内の三層から成る。外層は不規則な吐絲で出来たもので綿状をなし、繭綿と稱へられ、内層は膠狀物質多く、兩者共に製絲原料には不適當で、屑絲として絹紡績に用ひられる。中層は良質の纖維から成り、十數層をなすが、圖 51の3のFに示す如く、2本宛合し、膠質物 S で包まれてゐる。纖維の成分は、フィブロイン Fibroin と云ひ、膠質物はセリシン Sericin と云ふ。繭の組成分は大體次の如くである。

圖 51の3 生絲

繭 成 分 %

フィブロイン	72.0~81.0
セリシン	19.0~28.0
脂 肪	0.5~1.0

色素及礦物質

1.0~1.5

繭は蒸氣、熱空氣等で處理し、蛹を殺し、次で水煮又は蒸煮し、セリシンの一部を溶解し、絲の解舒を容易ならしめた上、數粒の繭から解舒する絲を一つに集めて繰り取る。繰絲には手動又は足踏で回轉する枠も用ふるが、近代設備では、機械動力による繰絲機を用ふる。

繰絲は轆をかけ、巻き返へして総とする。セリシンの殘部を有する粗絲であつて之を生絲と云ふ。編織に用ふるには之をマルセーユ石鹼で 98~99°C で 30 分間處理し、弱炭酸ソーダ溶液及び微温湯で洗滌し、最後に醋酸を滴加した水で洗滌し乾燥する。之を精練と稱する。セリシンが除かれて纖維は純白となり光澤が出る。

絹絲は長さ 350~2000 m に達し、横断面は近似圓をなし、最大幅は 0.010~0.020 mm (1.2~1.5 デニール) である。強度は 35~45 kg/mm² (3.0~4.0 g/デニール) 伸度は 15% 内外である。多少の弾性を有するが可塑性に富む。この可塑性が絹絲の抱合性、絹織物の形付などに有要である。

絹絲は比重 1.35~1.37 (18°C)、屈折率 1.557、光線には比較的敏感で脆化する。熱には 180°C までは殆ど變化がない。吸湿度は大氣比湿度 60% で 10~14%、100% で 25~30% である。濃厚な無機酸には冷温で溶解し、アルカリには熱すると溶解する。何れの場合にも、溶解と共にペプチド結合が破れ、その終局に於ては、アミノ酸が出来る。-74°C のアンモニアには分解せず溶解する。又酸化銅アンモニア溶液、硝酸マグネシウム溶液等に溶解する。之等の溶液から絹絲を紡絲する事が出来る。再生又は更生絹絲は、繭屑を溶解した溶液からレーヨン製造と同様に紡絲したものである。

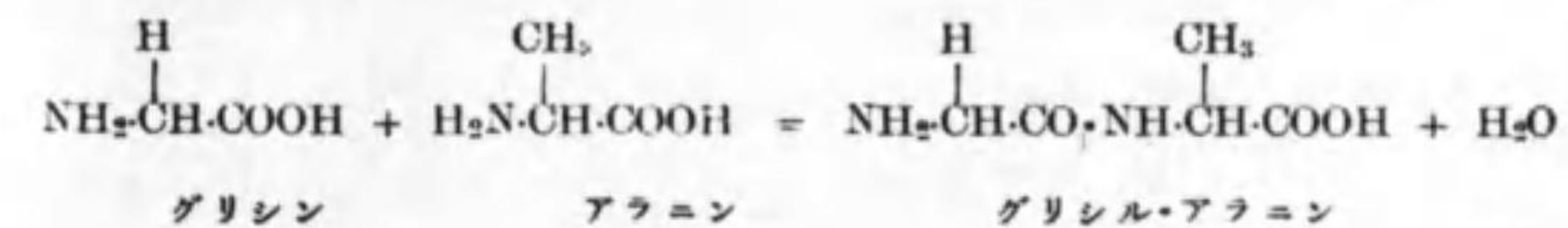
フィブロインの化學は、最近著しく進歩した。フィブロインの元素組成%は

炭素	水素	酸素	窒素
48.53	6.43	26.67	18.33

で、蛋白であるが、之を構成するアミノ酸は、コンハイム Cohnheim 氏によると次の如くである。

フィブロイン・アミノ酸 %	
グリシン	36.0
アラニン	21.0
ロイシン	1.5
フェニル・アラニン	1.5
α-ピロリジン・カルボキシル酸	0.3
セリン	1.6
チロシン	10.0
アルギニン	1.0

之等のアミノ酸は、例へば

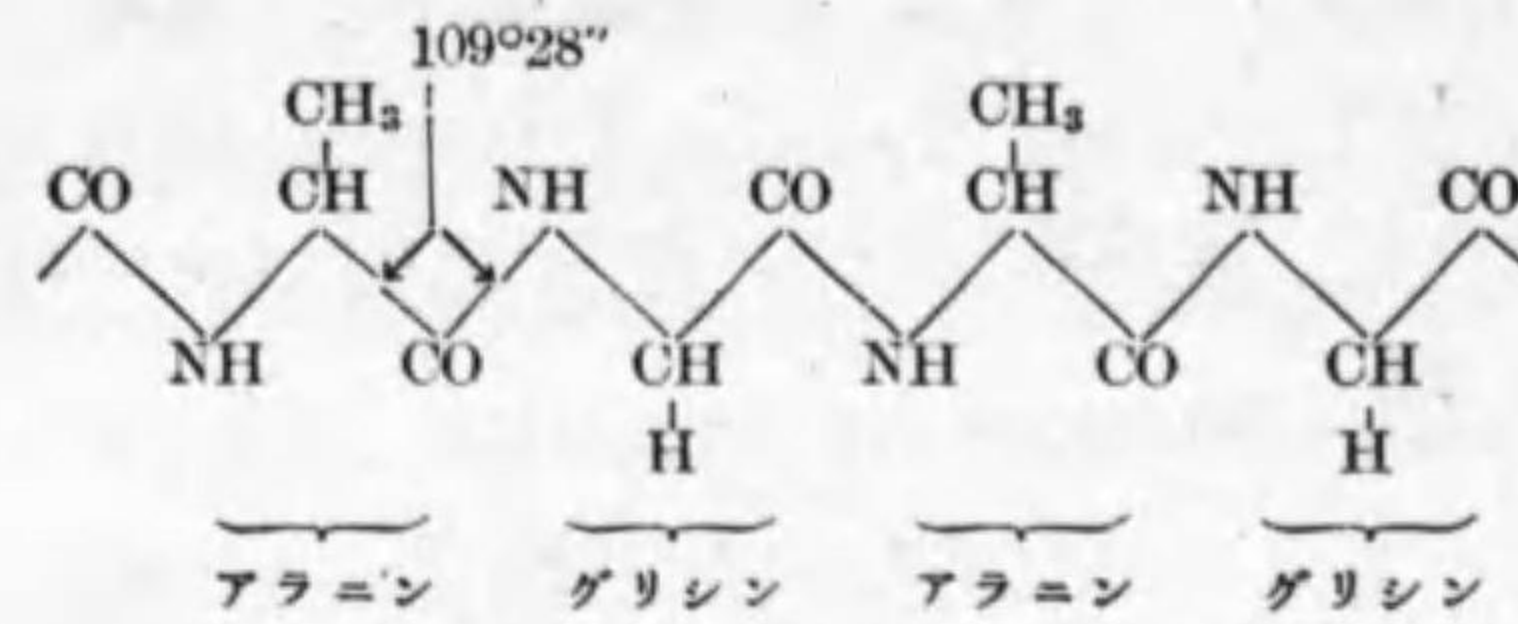


の如く、-NH₂ と -COOH とでペプチド化合をなすものと考へられる。

X線解析によるとフィブロイン結晶單位胞は

$$\begin{aligned} a \text{ 軸} &= 9.68 \text{ \AA} \\ b \text{ " } &= 7.00 \text{ " } \\ c \text{ " } &= 8.80 \text{ " } \\ \beta \text{ 角} &= 75^\circ 51' \end{aligned}$$

で單斜晶形に屬し、その中にはアラニン、グリシンの 2 分子宛が存在すると考へられる。従てフィブロインの分子構造は、アラニン、グリシンに就て考へると、次の如く式示し得られる。



第5節 羊毛

羊毛には多数の種類があるが、メリノ、レスター、リンカー種の羊毛が良質である。その中でもメリノ羊毛は細く長く波状細かく、最も良質である。濠洲羊毛は主としてメリノである。

羊體から刈り取つた原毛又は脂付羊毛は、大略次の組成を有する。

原毛組成% (著者作成の平均数)	
羊毛繊維	60
羊脂 (Wool grease)	9
汗質 (Suint)	8
土砂, 植物質	5
水分	18
	100

原毛をベンゾール、二硫化炭素、エーテル、四鹽化炭素等で浸出し、抽出液を蒸發し去ると羊脂が得られる。羊脂は毛裏又は皮脂腺から分泌され、羊毛の損傷を防ぐ役目をなす。その主成分はラノリン・アルコール $C_{12}H_{25}OH$ 、コレステリン $C_{27}H_{45}OH$ 、イソコレステリン $C_{26}H_{43}OH$ 等の一價アルコールと脂肪酸とのエステルであるが、尙脂肪酸、不鹼物等も含まれる。アルカリでは鹼化しにくいが乳化する。その精製したものはラノリンと稱へられ薬用にされる。汗質は汗の固形成分で、大部分炭酸カリだが、尙硫酸カリ、鹽化カリ、珪酸鹽、磷酸、石灰、脂肪酸等をも含む。土砂は土砂であるが、植物

質は、葉や草の實等で、毛に附着してゐる。

原毛は先づ羊脂、汗質、土砂、植物質を除去する。原毛を約1%の石鹼と1%の炭酸ソーダとを含む水に浸漬し、細長い槽の中で、40~45°Cで攪拌しつつ洗滌し、羊脂及び汗質を除去し、次で水洗し、更にボーメ3.5~4度の硫酸浴に浸し、次で80~85°Cで乾燥し、植物質を炭化して除去し易い粉末とし、最後に水洗、中和、水洗して乾燥する。

かくして得る純羊毛は、之を梳毛絲 Worsted yarn 又は紡毛絲 Woolen yarn にする。梳毛絲を作るには、纖維を平行に揃へ、短纖維を除き、紐状のトップとし、之を引き伸ばし、強く撚りを掛ける。纖維は平行に揃ひ、モスリン、サージ、セル等に用ひられる。紡毛絲は主として短毛を紡績し、纖維を強く絡み合はしたもので、纖維は平行してゐない。メルトン、スコッチ、フランネル等に用ひられる。



圖 51の4 羊毛



圖 51の5 羊毛の解體

維を強く絡み合はしたもので、纖維は平行してゐない。メルトン、スコッチ、フランネル等に用ひられる。

羊毛の長さ、直径は種類により著しく異なるが、大體長さ 50~300 mm, 直径 0.016~0.080 mm である。羊毛は、その全長に亙つて、捲縮 Crimp 或は波状 Waviness を有する。羊毛の構造は、極めて複雑し、圖 51の4に示す如く、鱗片、皮質、髓質の三大部分から成り、皮質は、纖維の實體を形成するものであるが、極めて繊細な纖維の集束から出来てゐる。羊毛をアルカリ溶液で解體すると、圖 51の5に示す如く、鱗片は遊離し皮部は小纖維に離解する。

羊毛の強伸度は、大氣比湿度 60% 温度 25°C で、強度は 16~18 kg/mm² (1.6~1.8 g/デニール)、伸度は 30~50% である。伸度の大部分は弾性で張力を去ると元長に戻る。但し復歸速度は遅く十數乃至數十時間を要する。濕潤すると強度は減じ伸度は増すが、弾性は割合に減少しない。羊毛の最も著しい特徴は縮絨性であつて、濕氣と温度とを與へて機械的處理を施すと、纖維がどこまでも絡み合つて行く。此の性質を利用してフェルト、羅紗等を作る。

羊毛は比重約 1.3 である。熱すると 130°C でアンモニアを放出し、140°C で硫黄を發散する。光にも鋭敏であり、又蟲害を受け易い。P・チクロルベンゾールは有効な殺蟲劑である。

羊毛は水と煮沸しても加水分解を起し、強度を減少する。酸には抵抗するが、7%以上の無機酸で煮沸すると分解し、濃酸では冷温で分解する。アルカリでは容易に分解する。鹽素によつて鱗片は溶解し、縮絨性、弾性は失はれ、光澤はよくなるが纖維の強度は減少する。併しサルフリール・クロライドで處理すると、鱗片が残つたまゝで、縮絨性が失はれる。縮絨性は後述するシスチン鎖に原因するとの説もあるが、然る時は、鹽素系藥品處理で縮絨性が失はれるのは、シスチン鎖が切斷され又は消失するからだとも考へられる。

羊毛の元素組成%は

炭素	水素	酸素	窒素	硫黄
50	7	22~26	15~17	2~4

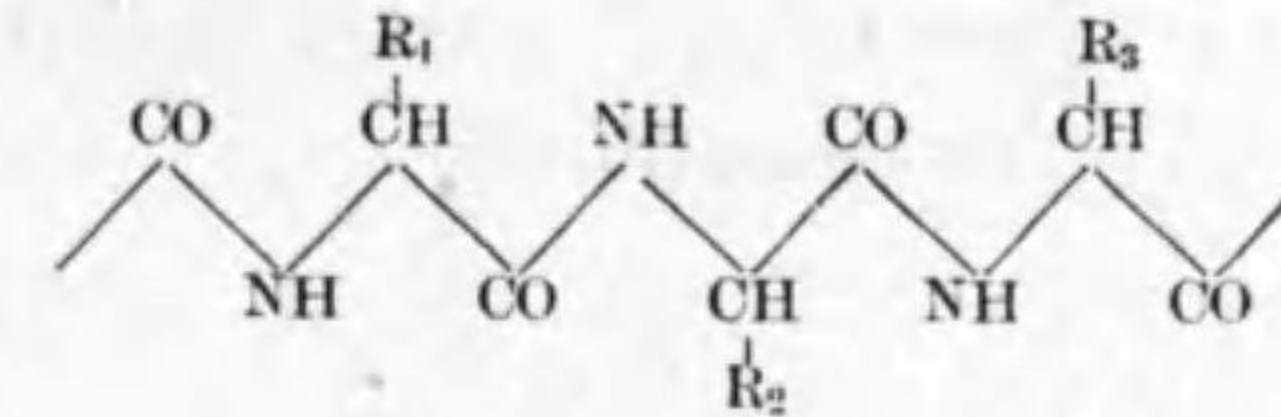
であつて、含硫黄蛋白質であるが、之をケラチンと稱する。

ケラチンを構成するアミノ酸はアブダーハルデン Abderhalden 氏によると次の如くである。

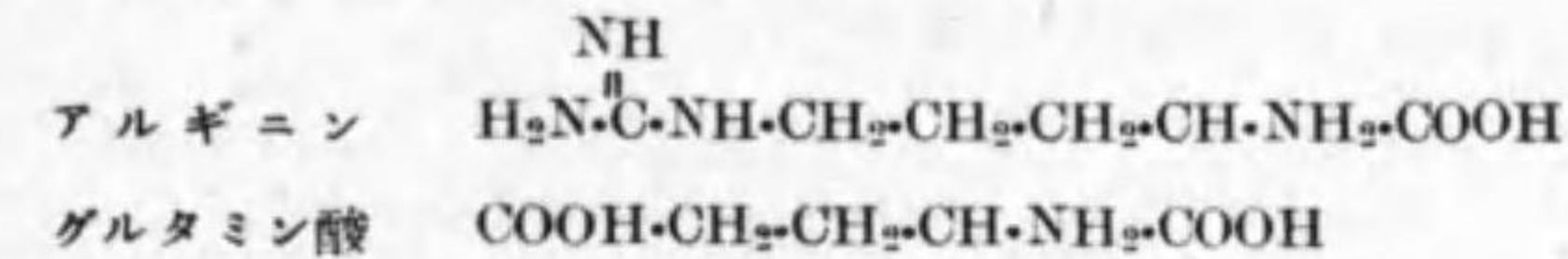
ケラチンアミノ酸%				
グルタミン酸	12.9	チロシン	2.9	

ロイシン	11.5	ベリン	2.8
シスチン	7.3	アスパルチン酸	2.8
アラニン	4.4	グリシン	0.58
プロリン	4.4	セリン	0.1

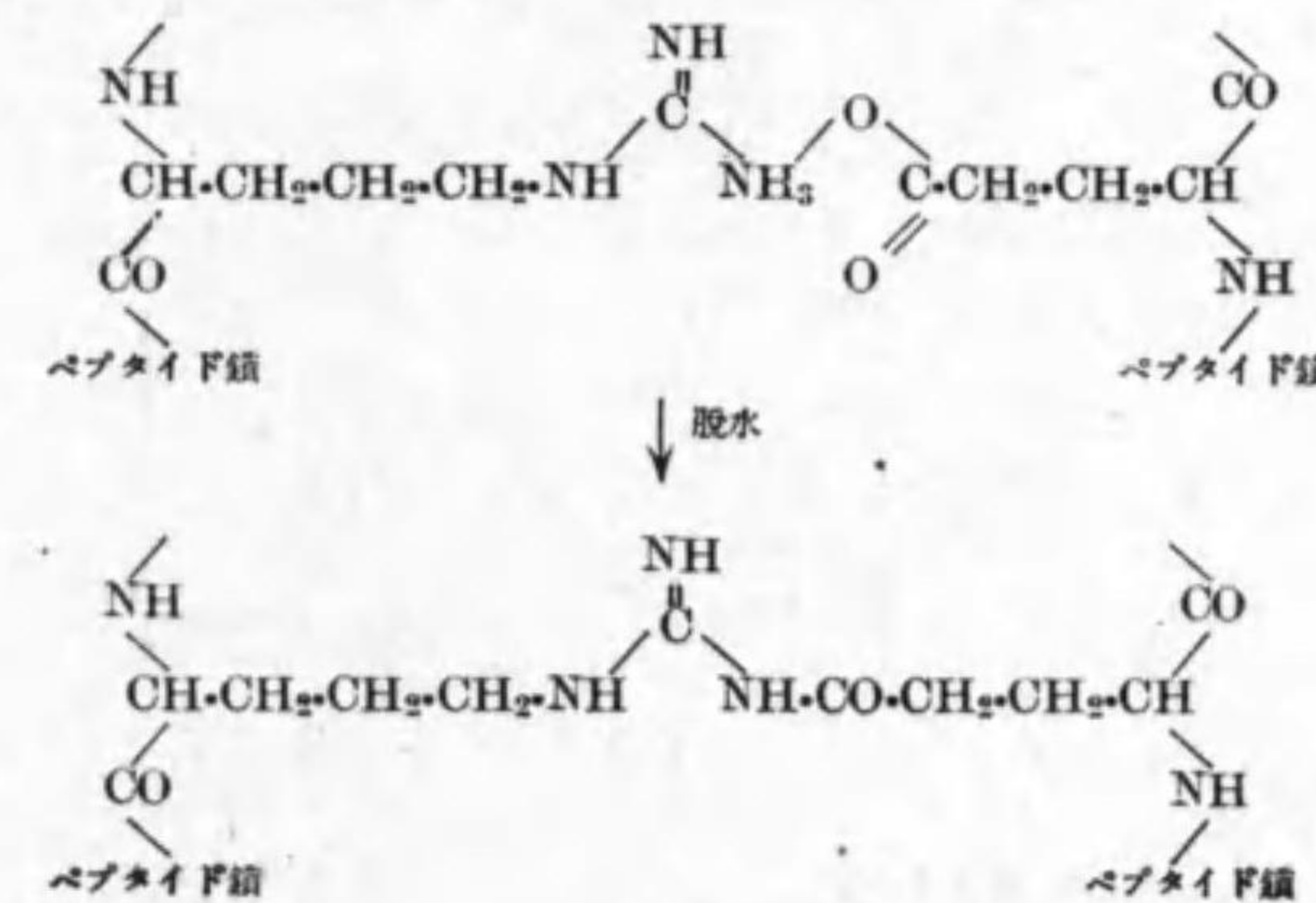
之等のアミノ酸は、フィブロインの如く、



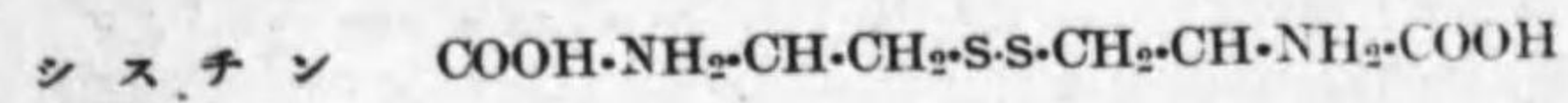
の如きペプチド結合をなすものと考へられるが、絹では、側枝 R が H 及び CH₃ なので、ペプチド鎖同志が結合する事はないが、羊毛では、R 中に活性團があるので、R 同志で結合する可能性があり、又シスチンの如く、平行する 2 個のペプチド鎖の連鎖となり得るものもあるので、ペプチド鎖は横に連結される可能性がある。例へば



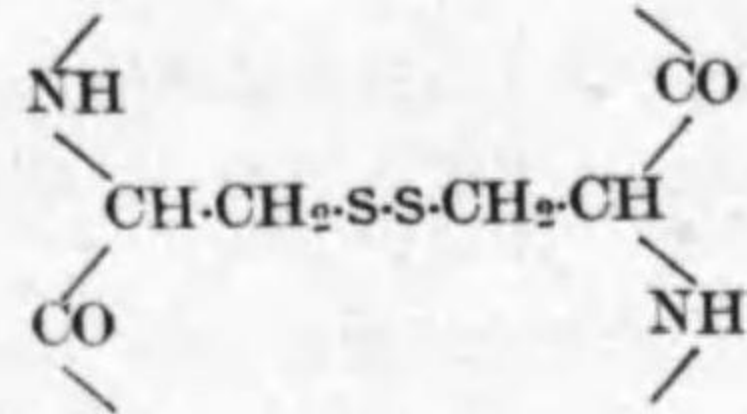
は、側枝が互に結合し、ペプチド鎖は次の如く横結される。



又



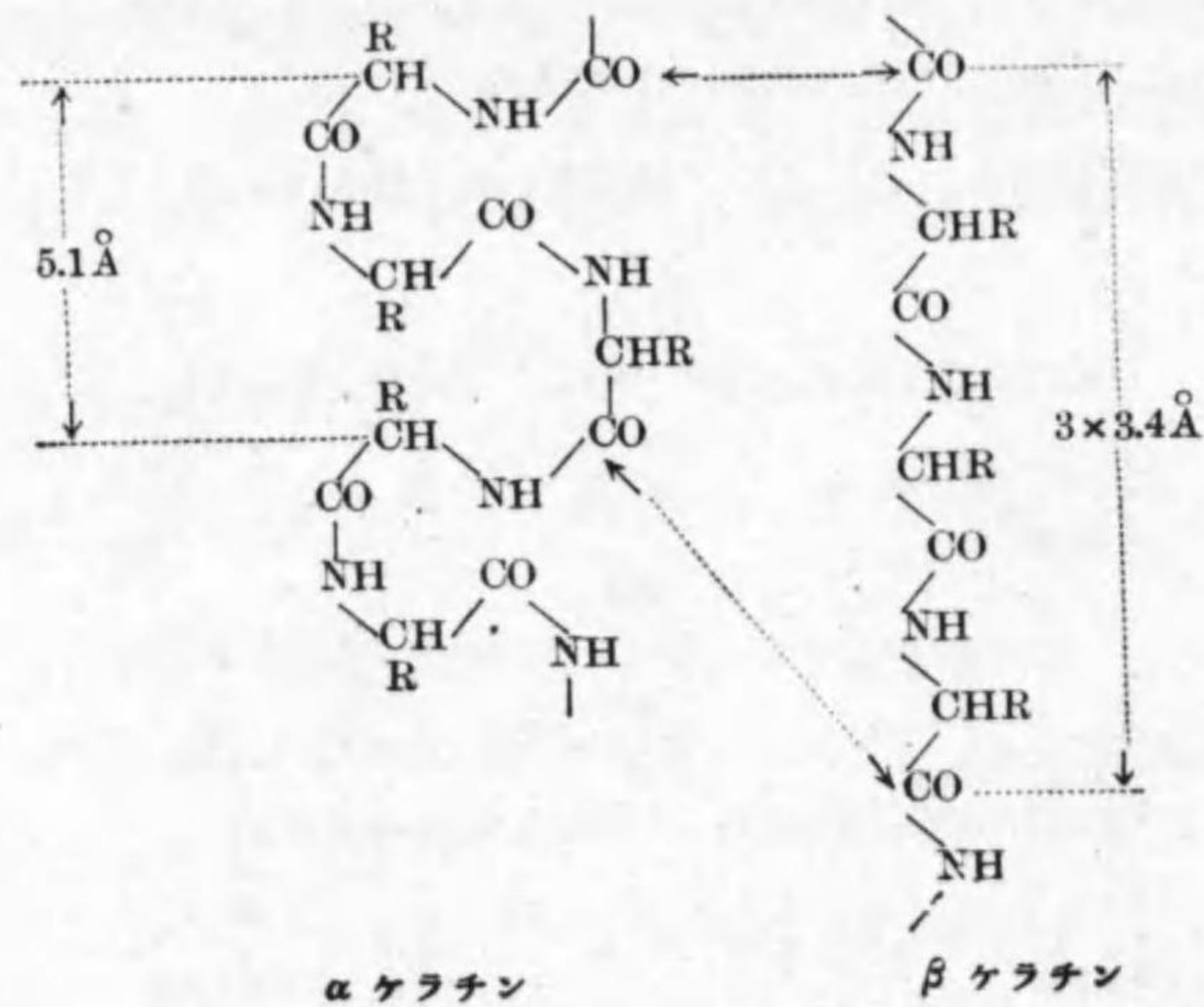
は、分子の両端にあるアミン基とカルボキシル基とが、夫々ペプチド鎖の構成に参加し



の如く、ペプチド鎖を横結する。

かくの如く、ケラチン分子は、ペプチド鎖が、處々で、横に連結され、極めて複雑した構造を有してゐる。

更に羊毛は、そのまゝの状態の時と、張力を掛けて引張つた時とでX線干涉圖が異なるが、前者を α ケラチン、後者を β ケラチンと稱し、その分子構造は、次の如く異ると考へられてゐる。



この特異な分子構造は、羊毛の著大な弾性と縮絨性との関係があると云はれてゐるが、その實相は明らかでない。

第6節 人造繊維

人造繊維は別章で述べたのでこゝでは省略する。

第 52 章 染 色

第 1 節 總 說

染色に於ては、先づ染料の染色性による分類を示し、次で各種繊維の染色法を述べる事とする。

第 2 節 染料の染色的分類

(1) 鹽基性染料 本染料は $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}\cdot(\text{アルキル})$, $-\text{N}\cdot(\text{アルキル})_2$, $-\text{NH}\cdot(\text{アリル})$ 等のアミノ基を助色團とし、一般に色素鹽基の鹽酸鹽又は鹽化亞鉛複鹽を作つてゐる。色調は鮮麗だが、堅牢度は概して低い。中性又は弱アルカリ性染浴で、絹、羊毛等の動物繊維に直接染着し、殊に絹に最も良く染着する。植物繊維に對する染着力は弱い。併しタンニン及び吐酒石溶液で處理して、繊維にタンニン酸アンチモニーを吸着させ、然る後染色すると、染料はタンニンと化合して染着し、堅牢度も相當に強い。

(2) 酸性染料 本染料は $-\text{SO}_3\text{H}$ 又は $-\text{COOH}$ 等の酸基を有する。但し $-\text{NO}_2$ と $-\text{OH}$ 又は $-\text{NH}_2$ と $-\text{SO}_3\text{H}$ とが共存する場合にも酸性染料となる。一般に色素酸のナトリウム鹽、又は時にはカリウム鹽、アンモニウム鹽となつてゐる。鹽基性染料よりも堅牢度は高いが、色調は暗澀である。硫酸又は醋酸々性染浴で、動物繊維に直接染着し、殊に羊毛に最も良く染着する。

(3) 直接木綿染料 (直接染料) ベンジジン誘導體の如く特殊の化學構造を有し、中性又はアルカリ性染浴で、媒染を施さないでも、木綿に直接染着するが、堅牢度は一般に低い。

(4) 媒染々料 媒染劑を介して染着する染料で、大別して二種とする。

(a) アリザリン型 本來の媒染々料であつて、一般に 2 個の $-\text{OH}$ をオルソの位置に有し、その 1 個は特有の發色團に對し、同じくオルソの位置にある。繊維をクロム、アルミニウム等の金屬水酸化物で媒染した上で染色すると、染料は繊維上で金屬錯鹽を作り、堅牢な染色を與へる。

(b) 酸性媒染々料又はクロム染料 本染料は $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ 等を有し、尙 $-\text{OH}$ を適當の位置に有する。動物繊維、殊に羊毛の染色に用ひられるが、羊毛を染色し、次で之を重クロム酸カリの醋酸々性稀薄溶液と共に温め、繊維上に染料とクロムとの錯鹽を生ぜしめる。

(5) 建染々料 本染料は酸基を有せず、又水、アルカリに不溶であつて、そのまゝでは繊維を染色し得ない。併し發色團として $=\text{C}=\text{O}$ を有するので、之をアルカリ性ハイドロサルファイトで還元し $=\text{C}-\text{OH}$ となし、リュウコ化合物を生ぜしめると、アルカリ可溶となり、繊維に直接染着する。染着後空氣に曝すと酸化し、本來の染料を再生する。色調美麗で堅牢度高く、主として木綿に用ひられる。インヂゴ、インダンスレンは著例である。

(6) 硫化染料 本染料は分子内にチスルファイド $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}'$, ポリスルファイド $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{S}\cdots\cdots\text{S}-\text{R}'$ の如き結合を有する。染料そのものは水及びアルカリに不溶であるが、硫化ナトリウムで還元すると $-\text{S}-\text{S}-$ が $-\text{SH}$ $\text{HS}-$ の如くリュウコ化合物を作り、アルカリに可溶となり、繊維に染着する。次で空氣で酸化すると、再び $-\text{S}-\text{S}-$ となり本來の染料に再生する。安價で堅牢なので廣く用ひられるが、濃アルカリ浴の使用を必要とするので、木綿に限り用ひられる。

(7) ビグメント染料 本染料それ自身は不溶性で繊維に染着しないが、

染料の構成々分を繊維内に滲透せしめ、そこで染料を合成せしめて染色する。色調極めて堅牢である、之には二種ある。

(a) 酸化染料 アニリン・ブラック、芳香族アミン、アミノフェノール等が之に屬する、アニリン・ソルトを繊維に吸収せしめ、之を重クロム酸ソーダ其他の酸化劑で酸化し、發色せしめる。木綿の黒染に用ひられる。

(b) 氷染々料 不溶性アゾ染料で、ナフトール AS, β -ナフトールは之に屬する。之等化合物のアルカリ鹽を繊維に吸収せしめ、之をチアゾ化合物の溶液に浸漬し、不溶性アゾ染料を繊維上に生成せしめる。チアゾ化合物の溶液を氷冷するので氷染々料と云ひ、主に木綿に用ひられる。

(8) 顯色染料 直接染料であるが、染着後チアゾ化反應により、色調を變化せしめ得る。氷染々料では最初のもは染料でないが、本染料では、最初のもが既に染料である。之に二種ある。

(a) イングレイン染料 分子内にチアゾ化し得るアミノ基 $-NH_2$ を有する。

(b) カップリング染料 分子内に m-チアミン又はレゾルシンの構造を有し、木綿を染色した後、チアゾ化合物、例へば p-ニトロアニリンから得るものを作用させると、アゾ基が誘導される。褐色乃至黒色が多い。

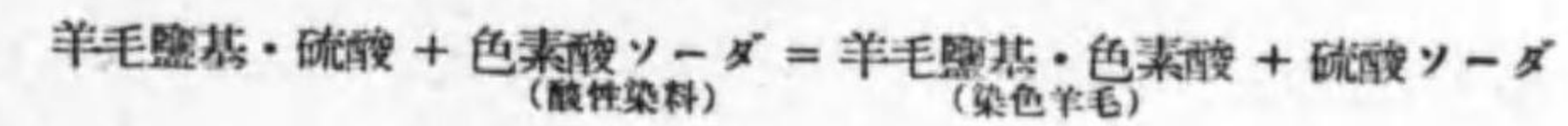
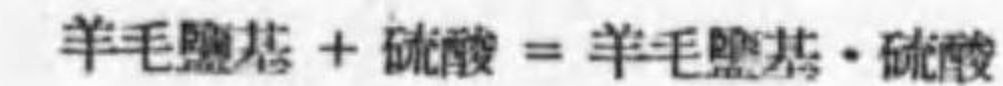
第3節 染色理論

染料が繊維に定着する機構に関しては、從來多數の研究が行はれ、種々の學説が發表されてゐる。併し之等を大別すると、染料と繊維とが鹽を作つて化合すると云ふ化合説と、染料と繊維とが物理的に結合すると云ふ物理的結合説となる。而も物理的結合説にも、その結合が吸着によると云ふ説、固溶體を作ると云ふ説、荷電に原因すると云ふ説等がある。併し現在の知見で

は、之等の説の一つを以て、凡ての繊維の染色機構を説明する事は出来ないが、何れの説も、或る場合の染着を説明し得られる。例へば化合説は絹、羊毛の染色機構を説明するに良く、吸着説は綿の染色理論に適合し、固溶説は醋酸纖維素絲の染色機構を説明し得られる。

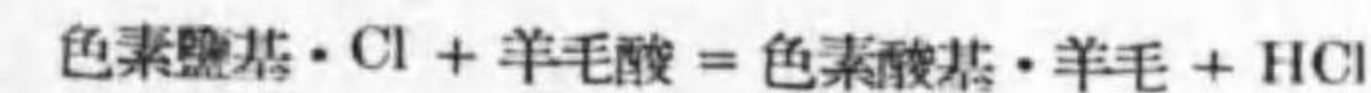
絹のフィブロイン、羊毛のケラチンは、何れも蛋白質で、その分子中にアミノ基 $-NH_2$ 及びカルボキシル基 $-COOH$ を有するが、アミノ基は鹽基なる故、酸性染料と化合し、カルボキシル基は酸なる故、鹽基性染料と化合する。

羊毛及び絹を酸性染料で染色する場合には染浴中の硫酸が染着を促進し、



の化合反應が起ると考へられる。

又羊毛及び絹を鹽基性染料で染色する場合には、鹽基性染料は色素鹽基の鹽酸鹽となつてゐるので、



となつて、色素鹽基は羊毛又は絹の $-COOH$ と化合する。斯くの如く、蛋白質纖維の染色には、化合説が成り立つと考へられる。

然るに纖維素纖維の綿やレーヨンになると、染色の原因をなす基としてはアルコール性の $-OH$ 基があるのみだが、これと直接染料との間の關係に就ては、メーヤー K. H. Meyer 氏は、 OH 基と直接染料分子中の原子團との間で、副原子價の交換が行はれると述べてゐる。この反應は一種の化學的結合とも考へられるが、併し眞正の化合とは稱し難く、むしろ吸着の一種と見做すのが至當である。而して一説では纖維素纖維の直接染料による染色は、ミセル面吸着又は組織面着色と考へられてゐる。

即ち本説によると、纖維素纖維は、多數の纖維素分子の集束から成るミセルが構成単位となつて出来てゐて、そのミセルとミセルとの間には、20~50 Å の間隙がある。この間隙は、纖維が染浴中で膨潤すると、更に擴大し、染料のコロイド粒子は、その間隙を通つて、纖維内部に浸入し、ミセル面に吸着されると説明されてゐる。

更に醋酸纖維素絲の染色は、染料が絲質中に溶解し、一種の固溶體を作ると説明されてゐる。

染色の機構又は理論は今日尙不明瞭ではあるが、併し染色の技術は、近年非常に進歩し、新染料の發明と共に、堅牢で美しい染色が行はれるやうになつた。併し染色の技術は、見方によつては、科學と云ふよりは、藝術に近いとも考へられる。

第4節 浸 染

浸染は染液中に纖維を浸漬して染色を行ふ方法である。纖維が纖維状をな

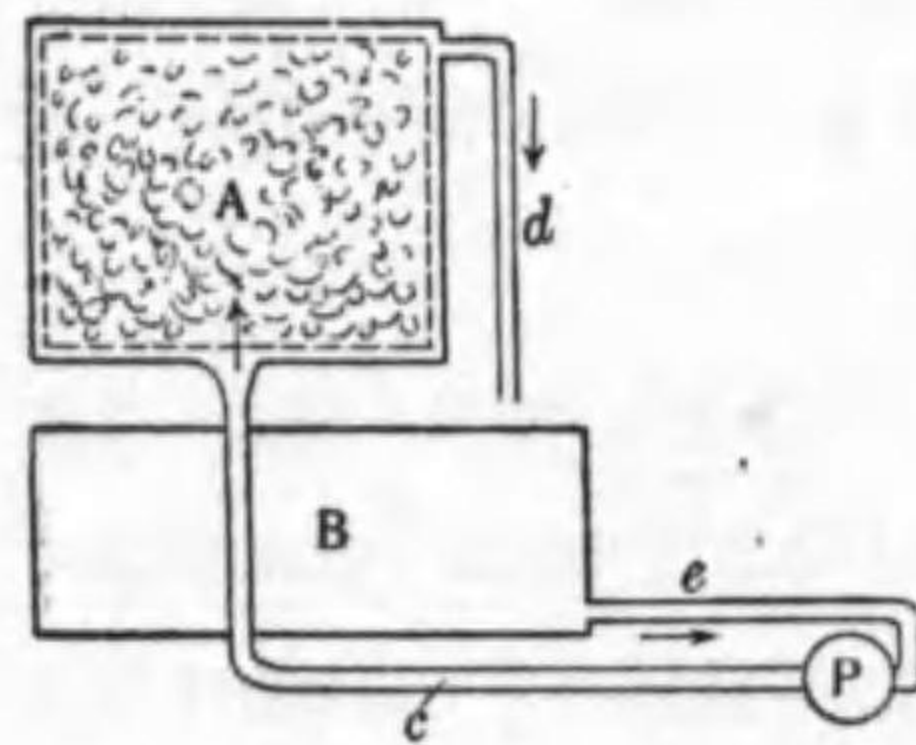


圖 52.1 浸染器

す場合には、圖 52.1 の如き浸染器を用ふる。A は木箱で、その中に籠があつて、その中に纖維を入れる。染液はポンプ P で、c 管から A に送入され、d から溢流し、槽 B に溜り、管 e でポンプ P に戻り順回する。A の底には蒸氣管を置き、直接又は間接に熱する。染色後、染液の代りに水を入れれば、直に水洗が出来る。

絲の場合には鍾絲(コップ)で染めるのと、総にして染めるのとあるが、総染の一例は圖 52.2 の如くで、総を回轉棒に掛けて染浴に浸漬する。

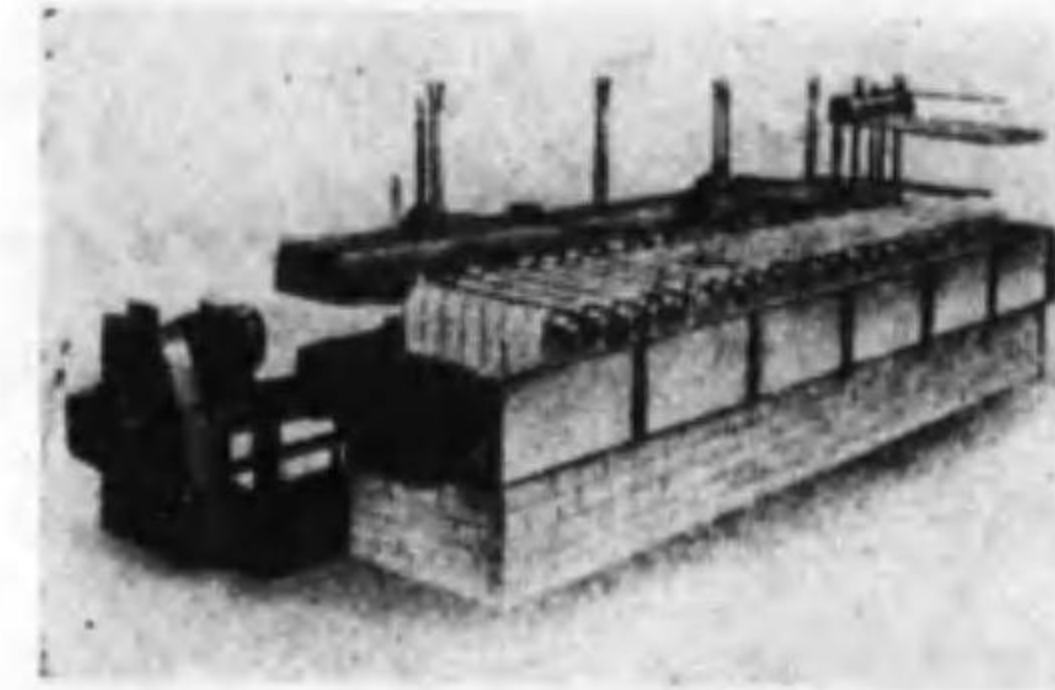


圖 52.2 総染器

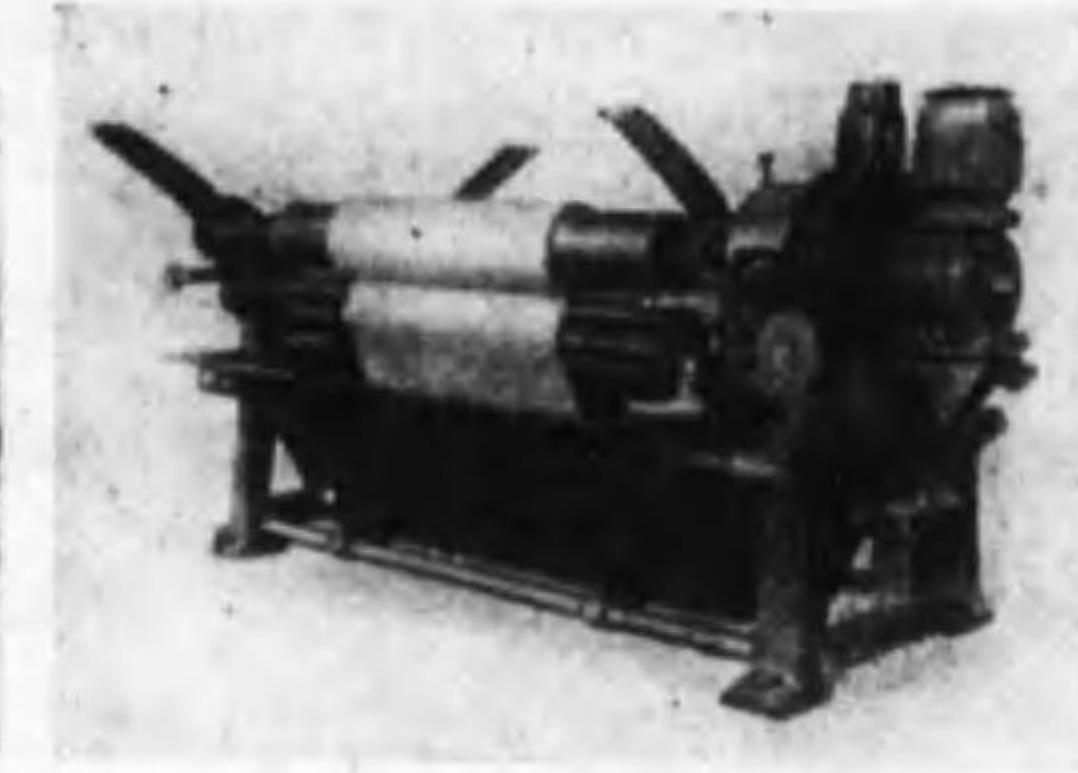


圖 52.3 布染器

織布の染色には一般に布染機 Jigger を用ふる。圖 52.3 はその一例であつて、布は回轉ロールにより染浴中を通過する。

(1) 綿染色 綿染色には、建染々料が最も堅牢であるが、ナフトール AS, アリザリン媒染, 硫化, 直接染料等も亦堅牢で、廣く用ひられる。

(a) 直接染料 本邦品にはニッポン・ジャパノール(日本染料), ミツイ・ダイレクト(三池染料)等があり、外國品にはシリアス(I.G), オキサミン(B.A.S.F) ベンゾ, クロラミン(Bayer) チアミン(Cassella) 等がある。

一般染色には、一例に於て次の處方を用ふる。

染 料	纖維 100 に対する重量比%	
	淡色	濃色
染料	0.2	3
助 劑	炭酸ソーダ	0.5
	食鹽又は硫酸ソーダ	2
	ロート油	0.5
温度 °C	70	100
時間(分)	30	60

直接染料はその種類によつては、染色後、硫酸銅水醋酸溶液又は重クロム酸カリ溶液で處理すると、銅又はクロムの錯塩を生じ、堅牢度を増す。又遊離のアミノ酸のあるものは、フォルマリンで處理すると、



の如く縮合を起し、堅牢度を増す。

又直接染料がチアゾ化し得るアミノ基を有する場合、例へばイングレイン染料の如き場合には、染色繊維を亜硝酸ソーダ 1~2.5%、ボーマ 20 度の鹽酸 5~7.5% を含む冷浴に 15~30 分間浸漬してチアゾ化し、次で β -ナフトール等の顯色剤で顯色する事も出来る。更に直接染料が、カップリング染料の場合には、チアゾ化合物と繊維の上でカップリングする事も出来る。

(b) 鹽基性染料 オーラミン、クリソイチン、フクシン、サフラニン、メチルバイオレット、ヴィクトリア・ブルー、マラカイト・グリーン等が有名である。鹽基性染料で綿を染色する場合には、先づ綿繊維を 1~6% タンニン浴に 80~90°C で數時間乃至十數時間浸漬し、次で 0.5~3% 吐酒石 $K(SbO)C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ 冷浴に 20~30 分間浸漬し、タンニン・アンチモニ媒染を行ひ、次で染浴に 50~70°C で 30 分間浸漬する。染料は繊維に對し 0.05~2% を用ひ、染浴には 1~5% 氷醋酸を入れる。

(c) 建染々料 建染々料にはインヂゴ系、アンスラキノ系のものなどがあるが、之を苛性ソーダ及び還元剤のヒドロサルファイトと共に溶解して染浴を作り、之に綿を浸し、染料をリュウコ化合物として染着せしめた後空氣酸化により發色せしめる。

リュウコ染色の一例を示すと次の如くである。

インヂゴ(20%泥狀) 30 kg を温湯(60°C) 100 l に溶解し、之に苛性ソーダ溶液(ボーマ40度) 30 kg, ヒドロサルファイト粉末 8.5 kg を加へ全體を 300 l とし、その一部を取り、適宜水で稀釋し、20~24°C で染色する。

(d) 硫化染料 硫化染料の染色には、木綿の 1~12% の染料を用ひ、之を硫化ソーダ、炭酸ソーダ、食鹽と共に水に入れ、煮沸溶解して染浴を作

り、之に木綿を浸漬し、染色後、堅牢度を大となす爲め、醋酸ソーダ、過酸化ソーダ、硫酸銅、重クロム酸カリ等の何れかの溶液で處理する。

(e) 冷染々料 β -ナフトール、ナフトール AS 等で木綿を下染し、次でチアゾ化合物で顯色する。近來はナフトール AS が蓋に用ひられるが、之を繊維に對し 1~8% 取り、その 1 kg に對しロート油約 500 cc, 苛性ソーダ溶液(ボーマ34度) 1.5 l, 熱湯 15 l を加へ、煮沸溶解し、冷水 15 l を加へ、50°C となし、更にフォルマリン 1 l を加へ、冷水にて 50 l となし、之に木綿を浸漬し、軽く水洗した上顯色する。

顯色にファスト・エロー GC ベース、ファスト・スカーレット GGS ベース等を用ふる時には、その 1 kg に熱湯 5 l, 鹽酸(ボーマ20度) 1.2 l を加へて泥狀となし、冷水 15 l を加へて溶解し、5°C に冷却し、攪拌しつゝ亜硝酸ソーダ 0.45 kg, 水 2 l を加へチアゾ化する。而して鹽酸分を醋酸ソーダ、鹽基性硫酸アルミニウム等で中和し、適當に稀釋し、食鹽を加へ、これに下漬木綿を入れて發色せしめる。

(f) 酸化染料 アニリン・ブラック染にては、鹽酸アニリンに鹽素酸ソーダ其他を加へ、水にて溶液とし、木綿を浸し、次で 30°C の濕潤した酸化室内に吊るし、暗綠色を發せしめ、水洗し、重クロム酸カリ溶液に 70°C で浸す。

(g) 媒染々料 媒染々料の中で、アリザリンは最も重要であつて、アルミニウム媒染のトルコ赤は古來有名である。木綿絲をロート油 10% を含む水に 40~50°C で浸漬し、乾燥した後、硫酸アルミニウム溶液(ボーマ6度)に浸漬し、乾燥し、更に炭酸カルシウム約 1.5% を含む水に浸し、水洗し、少量の醋酸カルシウム及び醋酸を添加したアリザリン染浴に浸し、最初 30°C, 次で 65°C で染色する。水洗後 1 氣壓で約 1 時間蒸熟し、石鹼及

び鹽化第一錫の水溶液に入れ艶出する。

アルミニウムの代りにクロムも用ひられる。

(2) 人造纖維 ヴィスコース及び銅アンモニア人造纖維は木綿と同様な染色性を有するが、そのミセル組織が不均齊不規則なものと、再生纖維素で活性が大きいので、一般に綿よりも染料吸収速度が大きい。又品質の悪い人造纖維にあつては、部分的にミセル構造が異り、斑ら染めが生ずる場合がある。従つて染色温度をなるべく低くし、染料としても、むしろ分子量の小さいものを用ふるがよい。

醋酸纖維素は、纖維素エステルなので、染色性が特異である。従つて専用の染料が製造されてゐる。アゾ系のセリット染料は、染浴に硫酸ソーダを加へ、65°Cで染色し、稀薄醋酸で処理し、アンスラキノン系のセリトン染料は、その染浴に石鹼を加へ、染料をエマルジョンとし、65°Cで染色する。アゾ系顯色染料のセリダール等は、之を纖維上でチアゾ化し、フェノール又はアミン類でカップルする。之等染料はアセトンに溶解するが、水には不溶でエマルジョンを作るにすぎない。

(3) 羊毛 羊毛は鹽基性及び酸性染料で染まるが、堅牢度は低い。併し酸性染料は安價なので、下級品に應用される。酸性媒染々料には良好なものも多く、インヂゴ、ヘリンドン系の建染々料は、最堅牢の染色を與へるので好んで用ひられる。但し羊毛は酸には比較的強いがアルカリに弱いので、アルカリ性染浴を用ふる際には注意を要する。尙直接染料の中にも、羊毛をよく染めるものがあるが、之等は植物性纖維との交織物を染色するに用ひられる。

(a) 酸性染料 酸性染料には日本染料会社のソーラー、三池染料会社のミツイ・アシッドを初め獨逸各染料会社の製品が多數にあるが、染色の濃

淡に應じ、纖維に對し、0.2~8%の染料を用ひ、染浴には硫酸3~5%、結晶硫酸ソーダ10~15%を加へ、約70°Cで羊毛を入れ、約20分間で煮沸に達せしめ、約60分間染色する。硫酸の代りに醋酸、蟻酸を用ふる場合もある。

(b) 酸性媒染々料 日本染料会社のサンクロミン、三池染料会社のミツイ・クロムを初めドイツのパラチン・クロム、アシッド・アンスラセン等がある。羊毛に對し染料0.1~5%、結晶硫酸ソーダ10%、硫酸(ボーマ60度)3%を取り、染浴を作り、之に羊毛を浸し、30分間で煮沸に達せしめ、30分の後硫酸1~2%を加へ、1時間煮沸し、冷水を加へ、60°Cとし、重クロム酸カリ1~3%を加へ、30分間煮沸して後処理する。

又重クロム酸カリの代りに中性クロム酸カリを用ひ、之を染浴に加へ、染色と媒染とを一浴で行ふ方法もある。

(c) 直接染料 直接染料で染色するには、染浴に10~20%の結晶硫酸ソーダを加へ、羊毛を浸漬し、1時間煮沸する。染着力の弱い染料には、その染浴に2~5%醋酸を加へる。直接染料は綿毛交織物の一浴染に多く用ひられる。

(d) 建染々料 建染々料としてはインヂゴ、ヘリンドン染料が用ひられる。

インヂゴ染色では、先づインヂゴ(20%泥狀)7.5kg、水15l、苛性ソーダ(35%溶液)1.8l、ハイドロサルファイト(粉末)1.5kgで濃厚な建染浴を作り、染色に際して、これを水300l、アンモニア(20%)0.1l、ハイドロサルファイト15kg、膠液1lで稀釋し、50°Cで50分間染色し、水洗後醋酸浴に入れ、次で水洗する。ヘリンドン染色も同様に行はれる。

(4) 絹 絹は染色に先立て、適當な無機物或は有機物を以て処理し、之

を吸収せしめ、増量を行ふ場合がある。最も普通の方法にあつては、絹をピンク鹽 ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) のボーメ 30 度溶液に浸し、次で水洗し、更に稀薄な炭酸ソーダ溶液で洗滌し、繊維上に水酸化錫を生成せしめ、次で磷酸ソーダ ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) のボーメ 10 度溶液に 60°C で浸し、更にボーメ 4 度の水ガラス液に 40°C で浸し、磷珪酸錫を吸収せしめる。之に依て絹は重量と容積とを増すが、甚しい時には 300% の増量を行ふ事さへある。

(a) 鹽基性染料 鹽基性染料は絹によく染着し、特有な華麗な色彩を發揚する。従て屢々用ひられるが、堅牢度が低い故、用途によつては使用を差し控へるを可とする。絹の 0.2~5% の染料を以て染浴を作り、之に絹練廢液を加へるか、又は少量の醋酸を加へ、 $90\sim 95^\circ\text{C}$ で 45~60 分間染色し、次で水洗し、醋酸で處理し、光澤觸感を回復せしめる。

(b) 酸性染料 酸性染料は染法簡單で、堅牢度も相當よく、染色も均齊に行はれるので屢々用ひられる。染浴には絹練廢液を加へ、硫酸で酸性とし、絹を浸し $90\sim 95^\circ\text{C}$ で染色する。

(c) 直接染料 直接染料の染法は鹽基性染料の場合と同様である。絹綿交織物にも應用される。

(d) 媒染々料 媒染々料は堅牢度が非常に良いので屢々用ひられる。主としてクロムを媒染劑として使用し、例へば絹を鹽化クロム溶液 (ボーメ 20 度) に數時間浸漬し、次で 10% 水ガラス又は重炭酸ソーダ溶液に入れ、媒染を行ひ、次で染浴に浸す。染浴には絹練廢液を入れ、 $90\sim 95^\circ\text{C}$ で 1 時間染色する。水洗後石鹼液で煮沸し、再び水洗後醋酸で艶出する。

(e) 建染々料 アンスラキノン、インヂゴ系の建染々料は、絹に對し堅牢美麗な染色を與へる。染法は木綿の場合と同様である。

第 5 節 捺 染

捺染は織布の上に模様を染め出す染色法であつて、直接捺染、拔染、防染の三種の方法がある。

(1) 直接捺染 直接捺染では、染料と酸、アルカリ、鹽類、溶剤等の助劑と澱粉、トラガント・ゴム等の糊料とを含む色糊で、白布又は無地染布の上に模様を置き、次で之を乾燥し、更に蒸熱其他の方法で、染料を完全に染着せしめる。

模様を置くには、以前は形紙を用ひたが、大工場では捺染機械を用ふる。

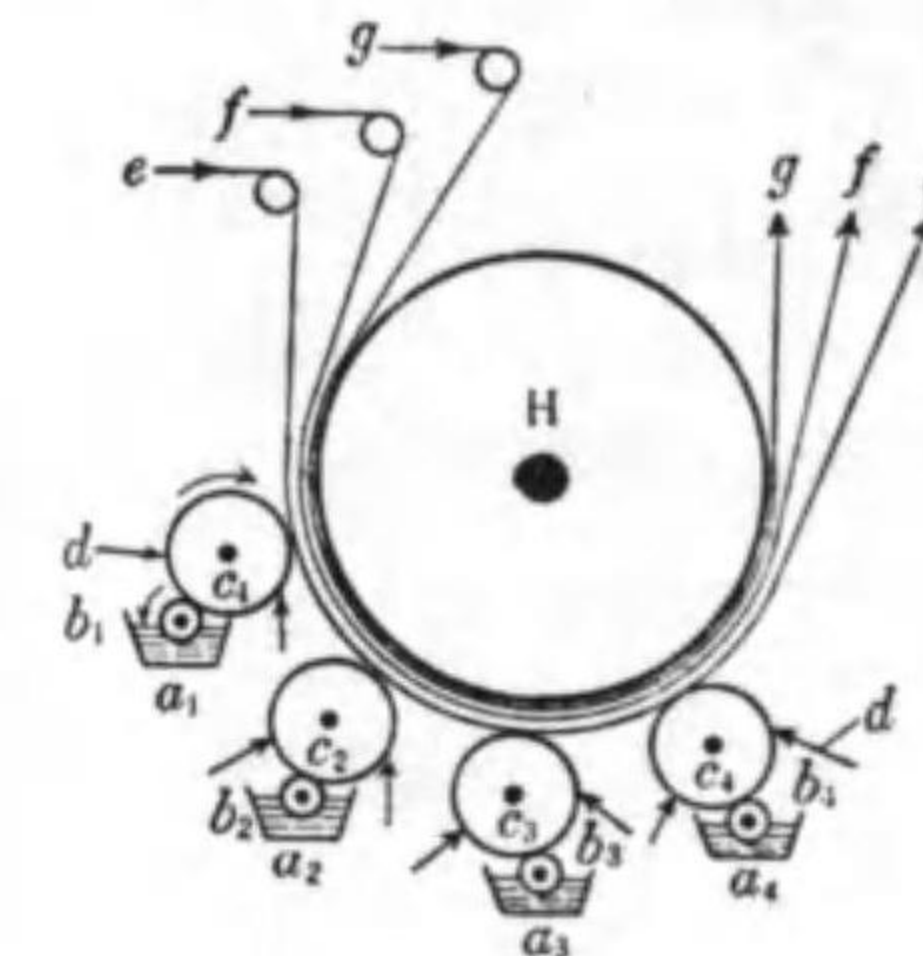


圖 52.4 捺 染 機

圖 52.4 はその簡單なもの、略圖で、 a_1, a_2, a_3, a_4 は色糊を入れる色糊函で、一色に一個を用ひ、 b_1, b_2, b_3, b_4 は色糊を掬上げて、捺染ロールに附與する色糊ロール、 c_1, c_2, c_3, c_4 は中空で表面に模様を凹面式に彫刻した銅製の捺染ロール、 d は捺染ロール面の過剰の色糊を掻き取り、其の凹部に色糊を填充せしめる銅鍍鋼板である。H は加壓ロールで、布 e は捺染ロールと加壓ロールとの間で、模様を印せられる。 f は下敷、 g は壓印を完全にするクッションである。

以上は片面捺染だが、両面捺染を行ふには、上記の機械を 2 臺、對稱的に設置する。

捺染した布は、下敷及びクッションと共に乾燥室に入る。但し三者は室に入ると共に分れ、各々別々の室に入つて乾燥され、捺染布は多くは加熱した平板の間を幾度も通過して乾燥され、次で冷却室に入り冷却される。

乾燥冷却された捺染布は、蒸熱して染料を固着せしめるが、之に二法がある。絹、羊毛等は蒸熱罐の中に入れて、加熱の下で蒸気で熱する。木綿は、細長い室の上下に多数のロールを据へ、その間を上下に廻して進行せしめ、底部から水蒸気を送入し蒸熱する。壓力は低いが連続作業である。

更に蒸熱後染料の種類に応じて後処理する。

次に色糊の數例を示す。

(a) 綿

建築々料 (インヂゴ染料)			
色 糊	インヂゴ (20%泥状)	150 g	
	ロンガリットC (還元劑)	80 #	
	アルカリ性ゴム液	ブリチツシユ・ゴム (玉蜀黍澱粉からのデキストリン)	320 g
		水	340 #
	苛性ソーダ溶液 (ボーマ45度)	1000 #	
		770 #	
		1000 #	

壓印乾燥後、約5分間飽和蒸気で蒸熱し、水洗後、石鹼煮沸する。

媒染々料 (アリザリン染料)		
色 糊	アリザリン (20%泥状)	150 g
	醋酸カルシウム (ボーマ10度)	100 #
	硫青化アルミニウム (ボーマ20度)	90 #
	乳酸錫 (ボーマ27度)	65 #
	澱粉トラガント	595 #
		1000 #

(b) 羊毛

酸性染料		
色 糊	酸性染料	35 g
	グリセリン	50 #
	水	250 #
	ブリチツシユ・ゴム液 (40:100)	650 #
	蓆酸	15 #
		1000 #

色糊を捺染し、乾燥後1時間濕潤蒸気にて蒸熱しよく水洗する。

酸性媒染々料

色 糊	酸性媒染々料	20~50 g
	水	505~380 #
	アンモニア (25%NH ₃)	10~30 #
	ブリチツシユ・ゴム粉末	300 #
	醋酸 (ボーマ6度)	50 #
	蓆酸	10~30 #
	水	100 #
	弗化クロム (4:1)	13~65 #
	鹽素酸ソーダ	2~5 #
硫青化アンモニウム	0.5 #	

以上の順序に配合し、この糊にて壓印し、1~2時間蒸熱し、水洗する。

(c) 絹

鹽基性染料

色 糊	鹽基性染料	10 g
	水	320 #
	アラビア・ゴム液 (1:1)	650 #
	酒石酸	20 #
		1000 #

捺染後常壓にて1時間蒸熱し水洗す。

(2) 抜染 抜染と稱するは、無地染の布の上に脱色糊を置いて、局部的に脱色を行ひ、模様を生ぜしめる方法である。白く脱色するを白色抜染、或る程度の淡色に脱色するを淡色抜染、脱色すると同時にその部を他の色で着色するを着色抜染と云ふ。

脱色糊に入れる脱色劑は、染料によつて異なるが、アゾ染料、建築々料には亞鉛末、鹽化第一錫、ハイドロサルファイト、亞硫酸鹽等の還元劑を用ひ、

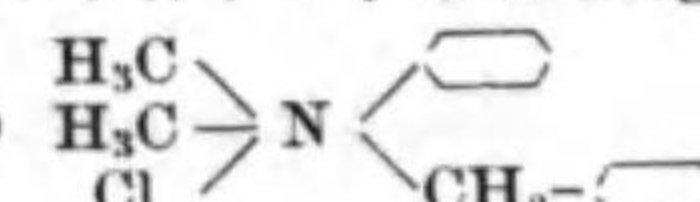
インヂゴ、アリザリン染料には、鹽素酸鹽、クロム酸鹽、赤血鹽等の酸化剤を用ひ、鹽基性染料には苛性ソーダの如きアルカリを用ひ、又アリザリン染料には酒石酸の如き有機酸を用ふる。

抜染の實例として綿布の場合の方法を次に示す。

直接染料の抜染に於ては、綿布をタンニン・アンチモニーで媒染し、これに次の脱色糊を壓印する。

アラビア・ゴム溶液 (60:100)	130 g
デキストリン溶液 (60:100)	170 "
グリセリン	100 "
苛性ソーダ溶液 (ボーム 45 度)	600 "
	1000 "

然る時は苛性ソーダがタンニン媒染を分解する。依て乾燥後、30~60 分間乾燥蒸氣で加熱し、稀鹽酸で酸性とし、充分洗滌し、然る後、染料、吐酒石、及び醋酸の染浴で煮沸染色する。或は既に浸染して一様に染めた布に脱色糊を置き、白色抜染を行ふ場合には、炭酸ソーダ 50 g, アラビア・ゴム液 300 g, 水 40 g, ロンガリット C L ($\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 250 g, 酸化亜鉛末 300 g, 卵白液 60 g の糊を壓印し、乾燥蒸熱し水洗する。

直接染料の抜染に於ては、該染料がアゾ化合物より成る故に、還元剤を用ひて分解する。例へばロンガリット C L 200g, アラビア・ゴム液 (60:100) 650g, ロイコトロプロ O  45 g, メチレン・ブリアウ BG 液 (1:100) 30 g から成る脱色糊を壓印し、乾燥し、蒸發する。ロンガリットが脱色主成分で、ロイコトロプロ O は染料の脱色生成物を結合し、之を除去され易くする。

インヂゴ、インダンスレン染料も同様にして抜染し得られる。

(8) 防染 防染は、染料の染着を防止する防染糊を以て豫め布面に模

様を置き、その上を一様に浸染するか、又は引染即ち全面捺染する。防染糊の部分白色となすを白色防染と云ひ、糊に染料を入れ、防染部を他の色で染色するを着色防染と云ふ。防染劑は抜染の場合と同様である。

第 53 章 精油, 香料, 化粧品

第 1 節 總 說

香料は、薰劑として、芳香を得る目的で使用される。其歴史は極めて古く、ヒンズー族によつて、宗教的儀式に用ひられ、又支那の神農伏羲時代に、醫藥として用ひられたと云はれてゐるが、その後、文化の進展と共に、石鹼、白粉、化粧水を初め、食品等にまで應用されるに至つた。

香料の種類は、現在 400 種以上に達するが、之を天然香料と人造香料とに大別し、更に前者を植物性と動物性とに、又後者を單離、合成、調合の三種に區別する。但し單離香料と合成香料とは單體香料と稱へられる。

香料に關しては、吾人は如何なる機關により如何にして香を嗅ぐか、香は物質の如何なる性質によつて發せられるか、又香には如何なる種類が有るか等の問題がある。

香を感得するのは、香物質の微粒子が、鼻孔中に入り、鼻粘液に溶解し、嗅神經を刺戟するためとされてゐるが、實際には、種々複雑した生理的現象が伴はれてゐる。

物質が香を發するのは、如何なる性質に原因するものであるかに就ては、種々の論がある。現在最も廣く行はれてゐる説では、香を發する爲めには香原體 Osmogen と稱する一定原子が含有され、發香團 Osmophore と稱する一定原子團が存在する事が必要とされてゐる。

香原體は週期律の第 4~7 屬に屬する次の 15 種の元素である。

4 屬	5 屬	6 屬	7 屬
炭 素	窒 素	硫 素	弗 素
珪 素	磷	硫 黃	鹽 素
	砒 素	セ レ ン	臭 素
	アンチモン	テ ル 、	沃 素
	蒼 鉛		

而して發香團は次の 18 原子團である。

1. アルデヒド	-CHO	2. アルコール	-OH
3. エーテル	>O	4. エステル	-COOR
5. カルボキシル酸	-COOH	6. ケトン	>CO
7. ラクトン	-CO O	8. イミド	>NH
9. アゾイミド	-N:N-NH-	10. ヒドラゼン	-NH-NH ₂
11. アミド	-NH ₂	12. ニトロ	-NO ₂
13. ニトリル, イソニトリル	-CN, -NC	14. カーボネート	$\begin{matrix} O \\ \\ -O > CO \end{matrix}$
15. スルフォシアン	-SCN	16. フェノール	-OH
17. フェニルエーテル	-O-Ph	18. S, Ce, Te, As, Sb, P	

以上の中硫黄、磷、セレン、テル、砒素、アンチモン等を含むものは、悪臭を發するので、之を悪發香團 Kakosmophore と稱し、之に對し他の發香團を芳發香團 Enosmophore と稱する。併し香原體と發香團とは香の原因をなすが、香の種類とは關係がない。尙香は不飽和結合の存在によつて、多くの場合強められ、又香の種類は化學構造と關係があるやうに考へられてゐる。

第 2 節 天 然 香 料

天然香料として重要なのは、植物性のものであつて、その大部分は、花、葉、枝、幹、根等の各部分に含まれてゐる。動物性のものには、有名なものがあるが種類は少ない。原料から抽出した香料は、油状をなすが、之を芳香

油、エーテル状油、精油、揮発油等と稱してゐる。

1. 植物性香料製造

植物性香料の抽出法には、蒸溜法、壓搾法、吸収法及び抽出法がある。

(1) 蒸溜法 蒸溜法には水蒸気蒸溜を用ふるが、水に不溶の精油を採取するに適する。精油の沸點は 170~300°C で、比較的高溫であるが、之に水蒸気を送ると、兩者は不溶性なので、その混合物の蒸氣壓は各成分の蒸氣壓の和に等しくなり、従て精油は、100°C 以下の低溫で溜出する。

一般に蒸溜罐中に、花、葉其他の原料を水と共に入れ、蒸氣管又は蒸氣二重壁で熱するか、又は蒸溜罐の有孔假底上に原料を置き、生蒸氣を吹き込む。溜出物は、水冷却すると、上層の油分と、下層の水とに別れる故、油分を分け取る。併しバラ精油の如く、少量の精油が水中に溶解する場合があるが、かゝる水は、化粧水其他に應用される。

蒸溜法は、熱に弱い精油、例へば薑、ジャスミン、ヒヤヒンス、アカシヤ等の花精油には適しない。香成分が分解し、香が全く變化する。一般には樟腦油、薄荷油、シトロネラ油、茴香油、桂皮油等に適する。併し薔薇、ゼラニウム等にも用ひられる事がある。

尙蒸溜に於て、二種以上の精油の混合物を得る事も出来る。又真空蒸溜も使用し得るが、本法は精油の精製に用ひられ、採取には應用されない。

精油の採集は、例へば薄荷油の如く、一年の間に、2~3 週間行ふに過ぎない場合が多いが、そうした場合には、装置には出来るだけ簡單で安價なものをを用ふる。

(2) 壓搾法 本法は含油量の比較的多い原料に適する。柑橘類の果皮は、その表面に近い細胞中に、精油を含有するが、壓搾によつて、その細

胞を破ると、精油は滲出し、採取し得られる。

壓搾法にも種々ある。南部イタリー地方では、果肉から分けた果皮を、手で壓搾し、滲出する精油を海綿に吸収させる方法、或は針を植へた眞鍮の椀形容器に入れ、回轉し、精油を搾出す方法等が行はれるが、併し大規模には、壓搾機を使用する。柑橘類の果皮と表皮とを同時に壓搾すると、精油と果汁とが混合して流出するが、之を遠心分離し、果汁からは苦楢酸を採取する。

(3) 抽出法 本法は溶剤で精油を抽出する方法である。南フランスで *Rosa centifolia* と稱する紅薔薇花から精油を抽出する方法を見ると、數個の浸出槽を管にて連らね、各槽に原料を入れ、沸點 60~80°C の石油エーテルを一端の槽に送込み、各槽を経て、最後の槽から減壓蒸溜罐に送り、エーテルを蒸發し、之は罐外に導いて冷却し、再び浸出槽へ送込みする。花精油は半固體となつて罐中に残る。之を濃厚花精油(コンクリート Concrete)と稱する。その半量は香油であるが、残りは蠟質(ステアロプテン Stearopten)から成る。コンクリートを、温アルコールに溶解し、次いで冷却すると、蠟質は分離する故、之を濾別し、純粹な薔薇油を採取する。之を絶対花精油 Absolute と云ふ。蠟質には香油が附着してゐるので、之を洗滌すると、薔薇油が得られる。薔薇油 1 オンスを得るには花 60000 個を要する。

溶剤抽出法は、多少香氣を損ずる恐れがあるが、多量生産に適し、薔薇、薑、橙花、丁香等に應用される。

(4) 吸収法 本法は、花精油を脂肪又は脂肪油の如き不揮發性溶剤に吸収させ、次で酒精等で抽出する方法であつて、香氣を害する事なく、又含有量の少ない精油も採取し得られる。本法には熱を加へる温浸法 Maceration と冷温で行ふ冷吸収法 Enfleurage とある。

温浸法では、花を金網の籠又は麻袋に入れ、70~80°Cの油脂中に浸し、静かに動かし、1~4晝夜放置し、引き上げて水圧機で油脂を分離し、之に再び花を浸し、この操作を繰返へし、香成分を油脂に飽和せしめる。油脂としては牛脂3と豚脂7との混合物が良い。

花精油を飽和した油脂は香脂 Pomade で、そのまま化粧品の原料に用ひられるが、尙、之を94%酒精で処理し、芳香成分を浸出し、酒精を蒸溜し去れば、コンクリートが得られる。菫、アカシヤ、橙花、薔薇花等に應用される。

冷吸収法では、熱を加へないので、香成分は少しも分解されない。手数が係り、工業的ではないが、花精油の採取法としては、最も安全である。之にも種々の方法があるが、尤も普通の方法では、シャシー Chassis と稱する木箱を設け、その中に硝子板で、多数の棚を設け、硝子板の両面に牛脂豚脂混合物を塗り、その上に花を撒布し、1~3日間密閉放置し、花精油を吸収せしめ、次いで硝子板を取り出し、花を掻き落とし、再び新しい花を載せて吸収せしめ、之を数十回繰返へし、脂肪に花精油を飽和せしめる。又他の方法では、花を箱中に充満し、之に空気流を送り、香氣を荷つた空気をシャシーに導き、脂肪に吸収せしめる。ジャスミン、月下香等は本法で採油される。

2. 植物性香料の種類

植物性香料の種類は非常に多く、一草一花毎に異つた精油が得られるが、その中で重要なものを列記する。

(1) **アニス油** (Anise oil) 歐洲産アニス *Pimpinella anisam* L の實を粉砕し水蒸氣蒸溜して得る精油で、その30~90%はアネトールから成る。

(2) **イランイラン油** (Ylang-ylang oil) 南洋地方産イランイラン *Cananga odorata* の花を水蒸氣蒸溜して得る油で、リナロール、ゲラニオール、イソオイゲノール、バラクレゾール、メチルエーテル等から成る。人造イランイラン油もある。

(3) **イリス油** (Iris oil, Orris oil) 歐洲産イリス *Iris germanica* 其他の根莖から蒸溜又は壓搾法で得る油で、芳香成分はイロンであつて薑様の香氣を發するが、ミリスチン酸を含み、常温では固體である。

(4) **カシヤ油** (Cassia oil) 支那産桂 *Cinnamomum cassia* の葉、梢枝、皮等から水蒸氣蒸溜して得る油で、70%以上はシンナミック・アルデヒドから成り、石鹼香料とし廣く用ひられる。最近は合成シンナミック・アルデヒドで代用されてゐる。

(5) **カラム油** (カラウエー油) (Caraway oil) 歐洲産及びアフリカ産カルム樹 *Carum Carni* の實から水蒸氣蒸溜して得る油で、主成分はカルウオンで、薬味性香氣を有し、口中薬に用ひられる。

(6) **言草油、纏草油** (Valerian oil) 北歐、アジア産纏草の根から水蒸氣蒸溜して得る油で、刺戟性の不快な臭を有するが、薬用にされる。

(7) **苦扁桃油** (Bitter almond oil) 歐洲、アジア、北米産の苦扁桃 *Prunus amygdalus* の果核を碎き、温水に浸して醗酵せしめ、水蒸氣蒸溜して得る油で、果核中のアミグダリンが醗酵で分解し、ベンザアルデヒド、青酸、葡萄糖となり、ベンザアルデヒドが香成分をなす。但し最近には合成で作られる。

(8) **黒文字油** 本邦産くろもじ *Lindera sericea* Bl の葉、梢枝を水蒸氣蒸溜して得る油で、大部分リモネン、チペンテン等のテルペンから成り、主に石鹼香料に用ひられる。

(9) **桂皮油** (Cinnamon oil) 錫蘭産の桂の樹皮から水蒸氣蒸溜して得る油で、主成分はシンナミック・アルデヒドであるが、尙5~10%のオイゲノールを含む。カシヤ油に類似し、石鹼、醫藥等に用ひられるが、尙オイゲノールを分別し、それからワニリンを製造する。本邦産桂皮油もあるが、産額僅少である。

(10) **ゲラニウム油** (Geranium oil) *Pelargonium* 科植物の葉を水蒸氣蒸溜して得る油で、主成分はゲラニオール及びシトロネオールである。但し産地で兩成分の量比は異なる。各種の化粧品、石鹼に廣く用ひられる。

(11) **サッサfras油** (Sassafras oil) 北米サッサfras樹の根の皮及び材から

水蒸気蒸溜で得る油で、80% のサフロールを含む。石鹼香料に用ひられる。本邦では樟腦油から分別したサフロールを代用物として用ふる。

(12) **シトロネラ油** (Citronella oil) セイロン、ジャバ産シトロネラ草の水蒸気蒸溜で得る油で、ゲラニオールとシトロネオールとを含み、石鹼香料に用ひられる。

(13) **ジャスミン油** (Jasmine oil) 南フランスの *Jasminum grandiflorum* の花から冷浸法又は石油エーテル抽出法で得る油で、主成分は醋酸ベンジルで、他に醋酸リナリル、ベンジルアルコール、リナロール等を含み、尙約3% のジャスモン $C_{11}H_{16}O$ を含む。高級香料である。

(14) **樟腦及び樟腦油** (Camphor and camphor oil) 台湾、四國、九州等の樟 *Cinnamomum camphora* の幹、枝、葉、根等を水蒸気蒸溜すると、その溜出物から樟腦と樟腦油とが得られる。樟腦油は普通に之を分溜し3種の油にする。200°C 以下の溜分は白油と稱へ、大部分ピネン、カンフェン、チベンテン其他のテルペン類から成り、多少のシネオールを含む。片腦油、カンブラ油、デシン等の防臭剤を作るに用ひられる。次で 200~270°C の溜分は赤油と稱へ、多量のサフロールの外にオイゲノール、セスキテルペンを含む。サフロールを分別し、石鹼香料とし、又ヘリオトロピン、ワエリンの合成原料にする。270°C 以上は藍色油と稱する。

(15) **薑蒲油** (Calamus oil) 歐米産の *Acorus calamus* の球根から水蒸気蒸溜で得る油で、アサロン、アサリル・アルデヒド、オイゲノール、テルペンを含み、リキュール酒等の香味料に用ひられる。

(16) **大茴香油** (Star aniseed oil) 南支那の八角茴香の實から水蒸気蒸溜で得る油で、80% 以上のアネトールを含む。アネトールを単離し、アニスアルデヒド(オーペピン)を作るに用ひられる。

(17) **丁字油(丁香油)** (Clove oil) ザンヂバル其他熱帯地方の丁字樹の蕾又は花莖から水蒸気蒸溜して得る油で、90% 内外のオイゲノールを含み、そのままで香料に用ひられるが、オイゲノールの原料にも用ひられる。

(18) **月下香油** (Tuberose oil) 南フランスの月下香の花から冷収法で得る油で、ツベロン $C_{15}H_{26}O$ なるケトンに約 10% 含有し、其他にアンストラニル酸メチル、安息香酸メチル等を含む。

(19) **テレピン油** (Turpentine oil) 松柏科植物の樹脂から水蒸気蒸溜で得る油

で、 α ピネンを主成分とする。香料としては靴墨等に用ひられる程度だが、ペイントの稀釋劑その他塗料に用ひられる外、合成樟腦の原料として大切である。尙松脂材を過熱蒸気蒸溜して得るものは木テレピン油と稱し、チベンテン、テルピネンを多く含み、又松根を乾燥して得るものは松根油と稱するが、品質最も劣り、溶劑として用ひられる。

(20) **橙皮油** 紀州伊豆地方の蜜柑の皮を乾燥し、浸水の後、水蒸気蒸溜して得る油で、主成分は d-リモネンである。柑橘油の偽和物として使用される。

(21) **ネロリ油** (Neroli oil) 南フランス、スペイン産のビッター・オレンジの花から水蒸気蒸溜、温浸又は冷浸して得る油で、リナロール 30%、テルペン類 30% 其他を含む。

(22) **薄荷腦及び油** (Menthol, peppermint oil) 本邦を主産地とする薄荷を生のまゝ又は乾燥した上で水蒸気蒸溜して得る油を取卸油と稱する。多量のメントールを含有し、之が結晶して半固体をなす。薄荷腦と云ふ。之を分離した残りの油を薄荷油又は脱腦油と稱する。薄荷腦はメントールから成り脱腦油はメントンを主成分とする。何れも香料、醫藥、食味料に用ひられる。

(23) **バルザム類** 粘性樹脂であるが、ペルー・バルザムとトルー・バルザムとは香料として用ひられる。南米のミロキシロン樹の樹脂であつて、シンナメインを主成分とする。

(24) **パルマローザ油** (Palmarosa oil) 印度、南アフリカ産の *Cymbopogon Martini* の葉、梢等から水蒸気蒸溜で得る油で、ゲラニオール約 85% を含む。

(25) **薔薇油** (Rose oil) 薔薇花から水蒸気蒸溜で得る油で、種類が多いが、最も著名なのはブルガリア産である。ゲラニオール、シトロネオールから成る。

(26) **白壇油** (Sandal wood oil) 東印度の白壇材から水蒸気蒸溜で得る油で、その 90% 以上はサンタロールである。東洋風香料として重要である。

(27) **ベイ油** (Bay oil) 西印度諸島の *Pimenta* 及 *Myrica* 屬の葉及び幼枝から水蒸気蒸溜で得る油で、オイゲノール、チグイコール、シトラール、フェナントレン等から成る。

(28) **ベルガモット油** (Bergamot oil) シシリー等に産するベルガモット橙の果皮から壓搾法で得られる油で、醋酸リナリルが主成分である。

(29) **芳香(芳樟油)** 台湾の樟樹に酷似せる芳樟から得られる油で、リナロール、

樟腦を主成分とし、尚ビネン、カンフェン、シネオール、ゲラニオール、オイゲノール等を含有する。

(30) **ユーカリ油** (Eucalyptus oil) 種類が多いが濠洲等に産する *Eucalyptus globulus* の緑葉を水蒸気蒸溜し、苛性ソーダで中和して再蒸溜して作られる。主成分はシネオールである。

(31) **ラベンダー油** (Lavender oil) 南フランス、英國等に産する *Lavandula vera* の花から水蒸気蒸溜して得られ、50% の醋酸リナリルを含むが、尙醋酸、緋草酸、カブロン酸等のリナリルエステル等をも含む。香料として需用が極めて広い。

(32) **レモン油** (Lemon oil) イタリア、北米東部地方に産する *Citrus medica Limonum* の果皮から壓搾又は水蒸気蒸溜して得る油で、大部分はビネン、カンフェン、リモネン、テルピネン等のテルペン類から成るが、その香成分はシトラールであつて、約5% 含まれてゐる。香料としての外、食品香料として用ひられる。

(33) **レモングラス油** (Lemongrass oil) 東印度産のレモン草 *Andropogon citratus*, *Cymbopogon flexuosus* を水蒸気蒸溜して得られ、レモンに似た強い香を有する。シトラール 75~85% が主成分である。

(34) **ローズマリー油** (Rosemary oil) フランス、スペイン等に栽培される迷迭香 *Rosmarinus officinalis* L. の開花時期に梢枝を採集し、日光乾燥し、その乾燥葉を水蒸気蒸溜して得る油で、龍腦 16~18%、醋酸ボルニル 5~6% を含む。

(35) **ワニラ** メキシコ、南米の *Vanilla planifolia* の未熟の果實を乾燥し、醱酵せしめたものである。尤も之から酒精でワニラ・エッセンスを抽出する事もある。主成分はワニリンである。

3. 動物性香料

動物性香料として實用されてゐるものには、麝香、靈猫香、海狸香、龍涎香の四種がある。前三者は動物の生殖腺分泌物であり、最後のものは、膽囊結石だと云はれてゐる。そのまゝでは、むしろ強い悪臭であるが、酒精で稀

釋すると、芳香となる。揮發し難いので、香料保留剤に用ひられる。

(1) **麝香** (Musk) チベット其他高原地方に産する麝香鹿の陰囊の分泌物であつて、それが腹部の香囊中に溜まり、香囊を作つてゐるが、之を採集する。乾燥したものは、暗褐乃至黒褐色の粉末である。香成分はムスコン $C_{16}H_{30}O$ で、ケトン的一種であるが、その含量は 0.5~0.2% に過ぎない。

(2) **靈猫香** (Civet) 印度、フィリッピン等に棲息する靈猫の尾下の香裏から分泌される粘狀物質を集めたもので、最初は黄白色流動體であるが、保存中暗褐色の樹脂質に變化する。香成分はチベトン $C_{17}H_{30}O$ でケトン的一種である。その含量は 2~3% である。

(3) **海狸香** カナダ、ロシアに棲む海狸の生殖腺から分泌される白色粘質で、香成分として 4~5% のカストリンを含む。

(4) **龍涎香** 熱帯地方の海岸に漂着する蠟質物質で、大部分コレステリンより成るが、香成分は不明である。抹香鯨の膽囊結石といはれてゐる。

第3節 人造香料

香料として使用される芳香性化合物を單體香料と稱する。天然の芳香油は、數多の單體香料と其他成分との混合物である。又商品として使用される調合香料もそうである。

單體香料は、之を製造上から見ると、天然芳香油から單離したものと、化學的に合成したものとに分類し得るが、更に後者は、天然の芳香油成分を原料としたものと、コールタール系化合物を原料としたものとに分け得られる。例へばゲラニオールはパルマローザ油等から單離して得られ、ヘリオトロピンは樟腦赤油から單離したサフロールから合成され、クマリンはコールタール成分から合成される。

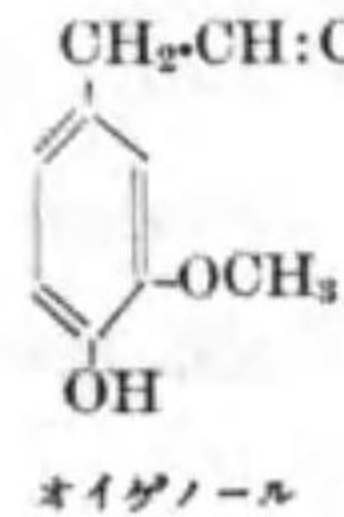
然るに合成香料には、天然香料そのものと、化學構造が同一なもの、外に、

天然香料と化学構造は全く異なるが、同一又は類似の香を有するものがある。例へばブロムスチロールはその一例で、ヒヤシンスの香を有するが、成分は全く別なものである。この種の合成香料は、昨今多数に上りつゝある。

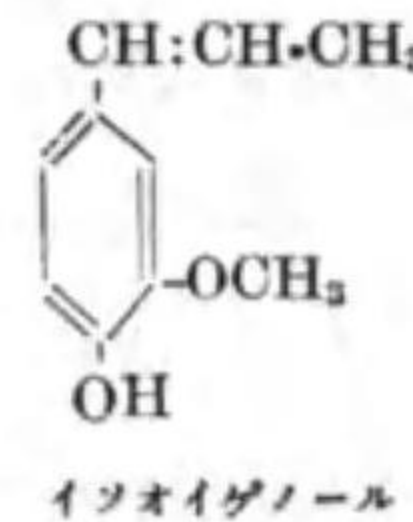
楮、單離及び合成香料は、之を一括して人造香料と稱して置くが、その種類は非常に数に上てゐる。而して之を大別すると、炭化水素類、アルコール類、エステル類、アルデヒド類、ケトン類、フェノール類、ラクトン及びオキシド類、窒素化合物、硫黄化合物となるが、その各々に又多数の種類があり、之等を一つ一つ紹介する事は、一書を成すに至るので、茲では之等の分類を追はず、著名のものを紹介する事とする。

1. オイゲノール、サフロール、ワニリン及び ヘリオトロピン

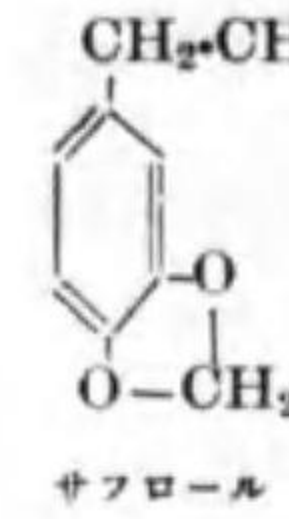
(1) オイゲノールは下記の如き構造式を有し、強い丁字香を發し、カーネーション系調合香料に用ひられるが、更にイソオイゲノール、ワニリン其他の香料の合成原料として重要である。工業的には丁字油を原料とし、アルカリ抽出で單離する。



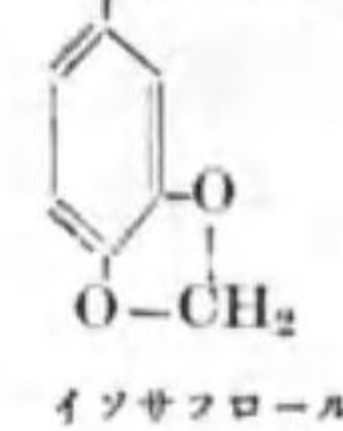
然るにオイゲノールの異性體のイソオイゲノールは、オイゲノールと同様の香を有するが、ワニリン製造の原料として重要である。イソオイゲノールは、イランイラン油等に含まれてゐるが、工業的に得るには、オイゲノールを苛性カリで 200°C に熱し異性化するが、又はサフロールを過剰のメチルアルコールと苛性カリとで分解し、メトキシイソカヴィベトールとし、之から稀鹽酸處理で合成する。



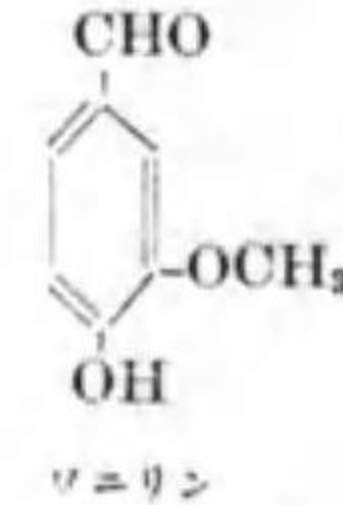
(2) サフロールはオイゲノールと近似の構造を有するが、安價な香料として、石鹼等に盛に使用される外に、前述の如く、イソオイゲノールの原料及びワニリン、ヘリオトロピンの原料に用ひられる。サッサfras油中にもあるが、樟腦油中にも含まれてゐる。本邦では樟腦赤油を精溜するか又は強く冷却して結晶分離せしめて作られる。



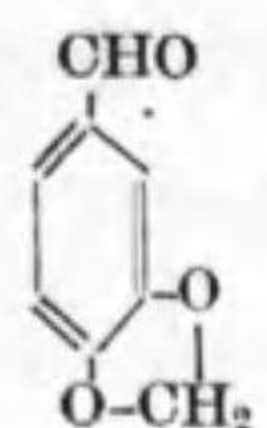
サフロールに對しイソサフロールがある。香料としての用途は少ないが、ヘリオトロピンの原料として重要である。イラン油に含まれてゐるが、一般には、サフロールを酒精カリと共に熱して製造される。



(3) ワニリンは白色固體で極めて繊細な芳香を有し、香料調合に廣く用ひられ、殊に菓子賦香として重要である。天然にはワニラ豆、バルザム其他に含有されてゐるが、現在では、單離香料から合成される。即ち(1) イソオイゲノールを重クロム酸硫酸混合溶液又はオゾンで酸化し、 $-\text{CH:CH:CH}_3 \rightarrow -\text{CHO}$ とする。但しイソオイゲノールの OH 基をアセチル化して安定とし、酸化した上でアセチルエステルを鹼化しワニリンとする。(2) グァヤコールをクロ、フォルムと苛性カリとで處理しワニリンとする。グァヤコールはコールタールから得られる。(3) サフロールを苛性アルカリ及びメチルアルコールと共に熱し、イソサフロールとし、メチレンジオキシ環を開裂し、メトキシイソオイゲノールとメトキシイソカヴィベトールとの二異性體とし、之を酸化し、プロトカテキアルデヒドとし、更にメチル化しワニリンとする。



(4) ヘリオトロピンは一名ビペロナルと稱し、固體のアルデヒドであ

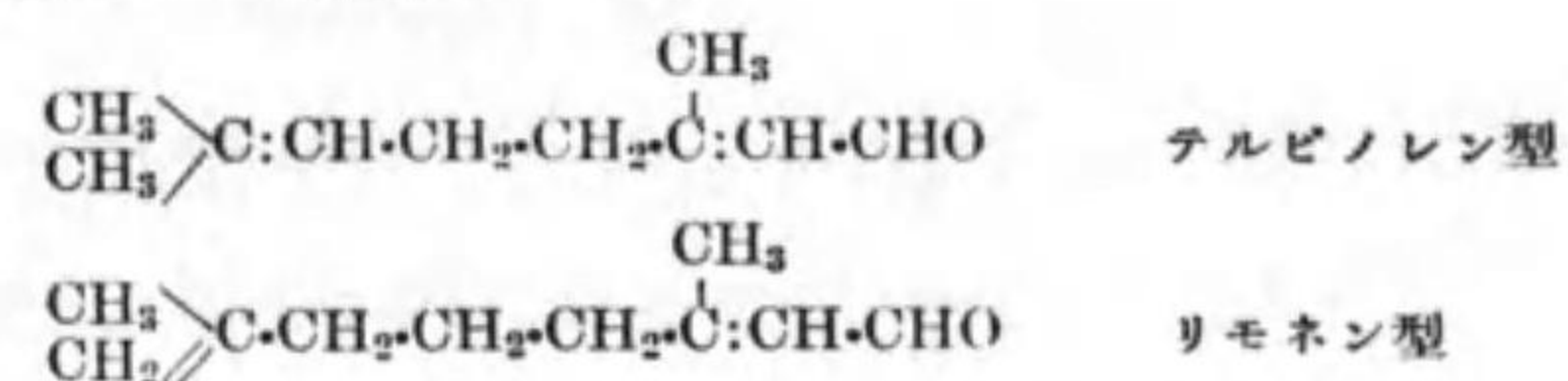


ヘリオトロピン

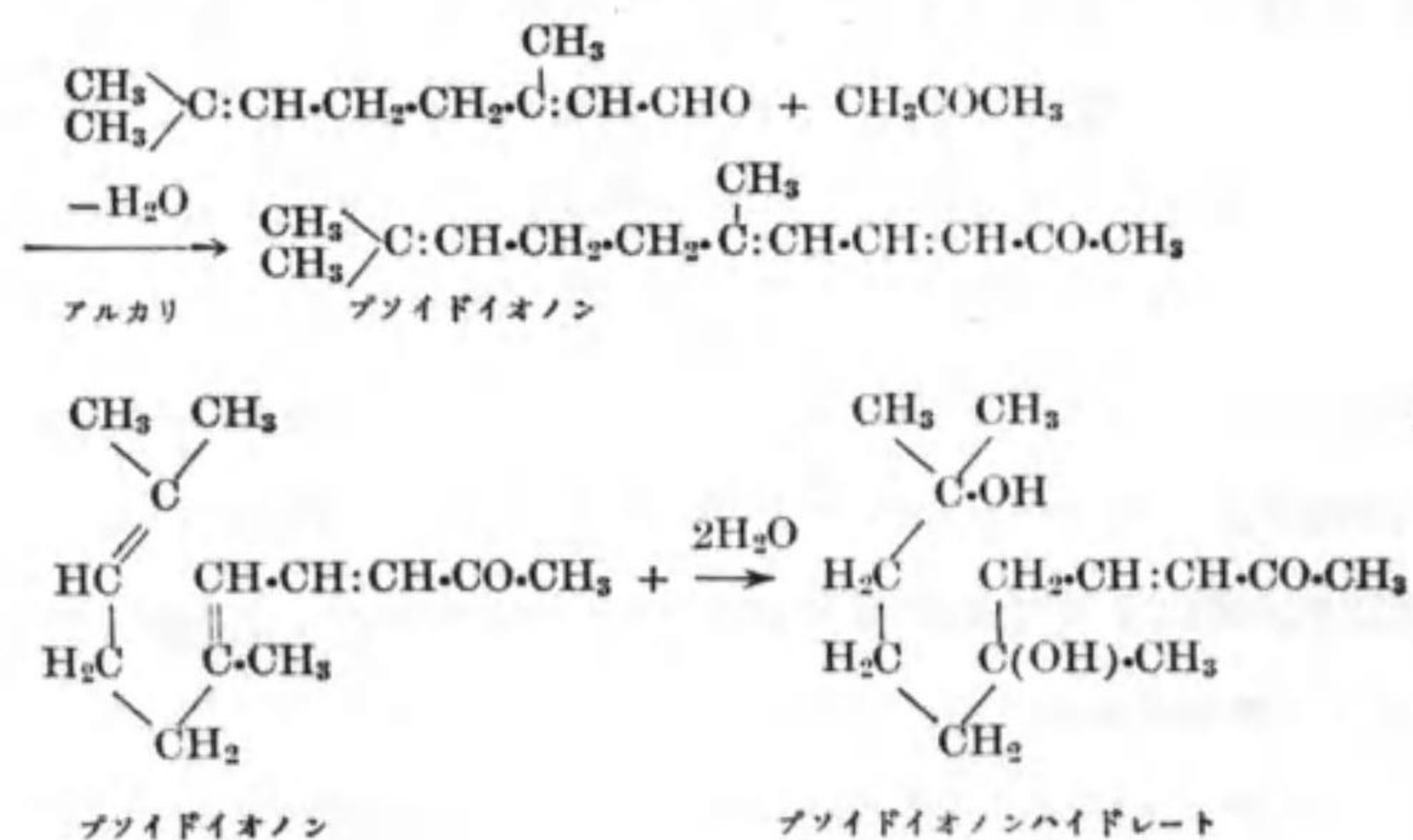
る。強烈な香を發し、天然にはワニラ、ヘリオトロピー中にあると云はれてゐるが、現在ではイソサフロールを酸化して製造される。香水、石鹼香料として廣く用ひられる。

2. シトラール、イオノン

(5) シトラールはレモン香を有し、花精油の調合にも用ひられるが、専らイオノンの原料に用ひられる。レモン油、リメット油中にもあるが、主としてレモンガラス油から蒸溜によつて単離される。之にテルビノレン型とリモネン型との二異性體がある。

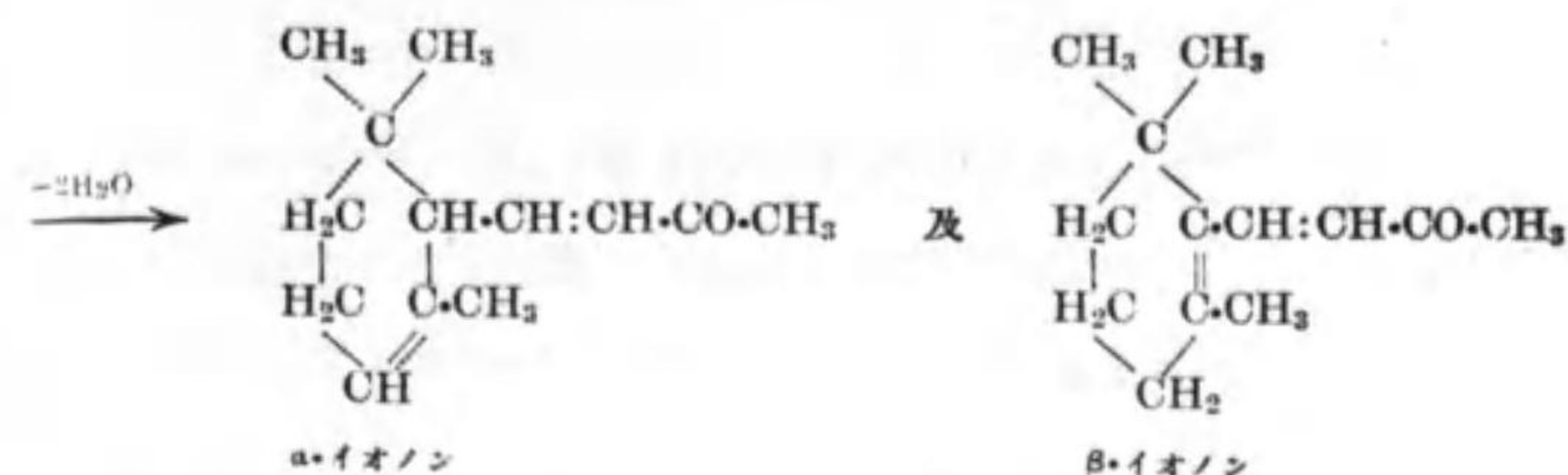


(6) シトラールからイオノン製造するには、之をアルカリの存在でアセトンと縮合させ、プソイドイオノンとなし、之を硫酸で處理し、環化してイオノンとする。イオノンには、 α と β とがあつて共に出来る。



プソイドイオノン

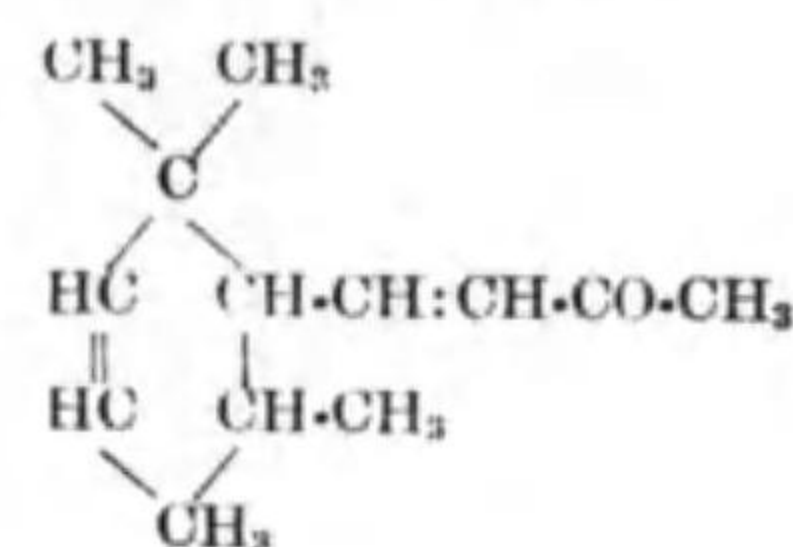
プソイドイオノンハイドレート



尚イオノンはレモンガラス油から直接にも合成される。

イオノンの α と β とは、重亜硫酸ソーダ化合物とし、その溶解度の差によつて分離出来るが、何れも董系調合香料の基體として多量に用ひられる。

イオノンは元來チーマン及クルーゲル Tiemann-Krüger (1893年) 氏が董香を有するオリス油の成分イロンを合成しやうとして、それが達せられずに、イオノンを合成した事から、著名になつたものであるが、その肝心のイロンは次の構造式を有する。



3. ベンザアルデヒド、桂アルデヒド

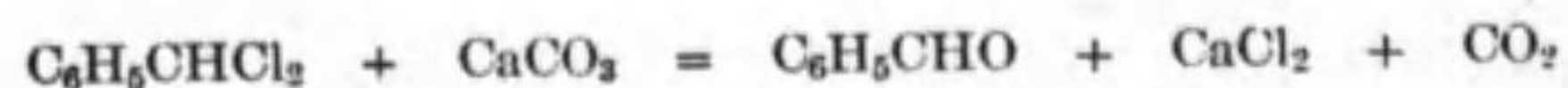
フェニルエチルアルコール

(7) ベンザアルデヒド $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ は、香強く、安價な石鹼香料として多量に用ひられる。苦扁桃油、杏仁油の主成分であるが、現今では、トルオールを沸騰させ、之に日光の存在で鹽素を通し、



で、鹽化ベンジルを作り、之を炭酸石灰及び水と共に加壓罐に入れ、 130°C

に熱し、



で作られる。

(8) ベンザアルデヒドを原料としてシンナミック・アルデヒド(桂アルデヒド)が得られる。即ち



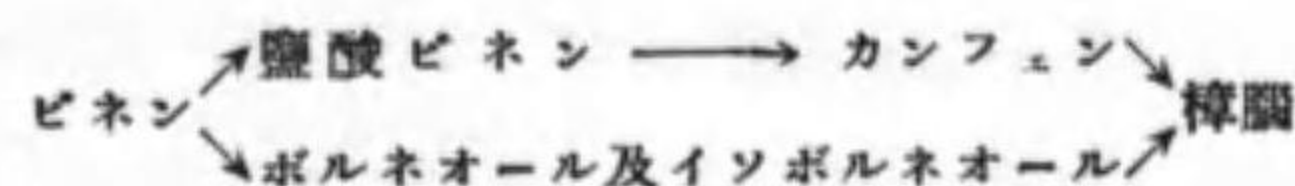
により、ベンザアルデヒドとアセトアルデヒドとを苛性ソーダ溶液と共に 30°C で反応させ、桂アルデヒドをエーテルで抽出し分溜する。桂アルデヒドは、カシヤ油の主成分で、それから単離し得るが、現在では専ら人造されてゐる。

(9) 尙鹽化ベンジルを原料にして、フェニルエチルアルコールが作られる。即ち鹽化ベンジルにシアン化カリを作用せしめてシアン化ベンジルを作り、之を苛性ソーダ又は稀硫酸で加水分解し、醋酸フェニルとし、そのエチルエステルを金属ナトリウムと酒精とで還元すると、フェニルエチルアルコールが得られる。尤もこの外にも方法があつて、例へば臭化ベンジルをグリニャール反応に附しても得られる。

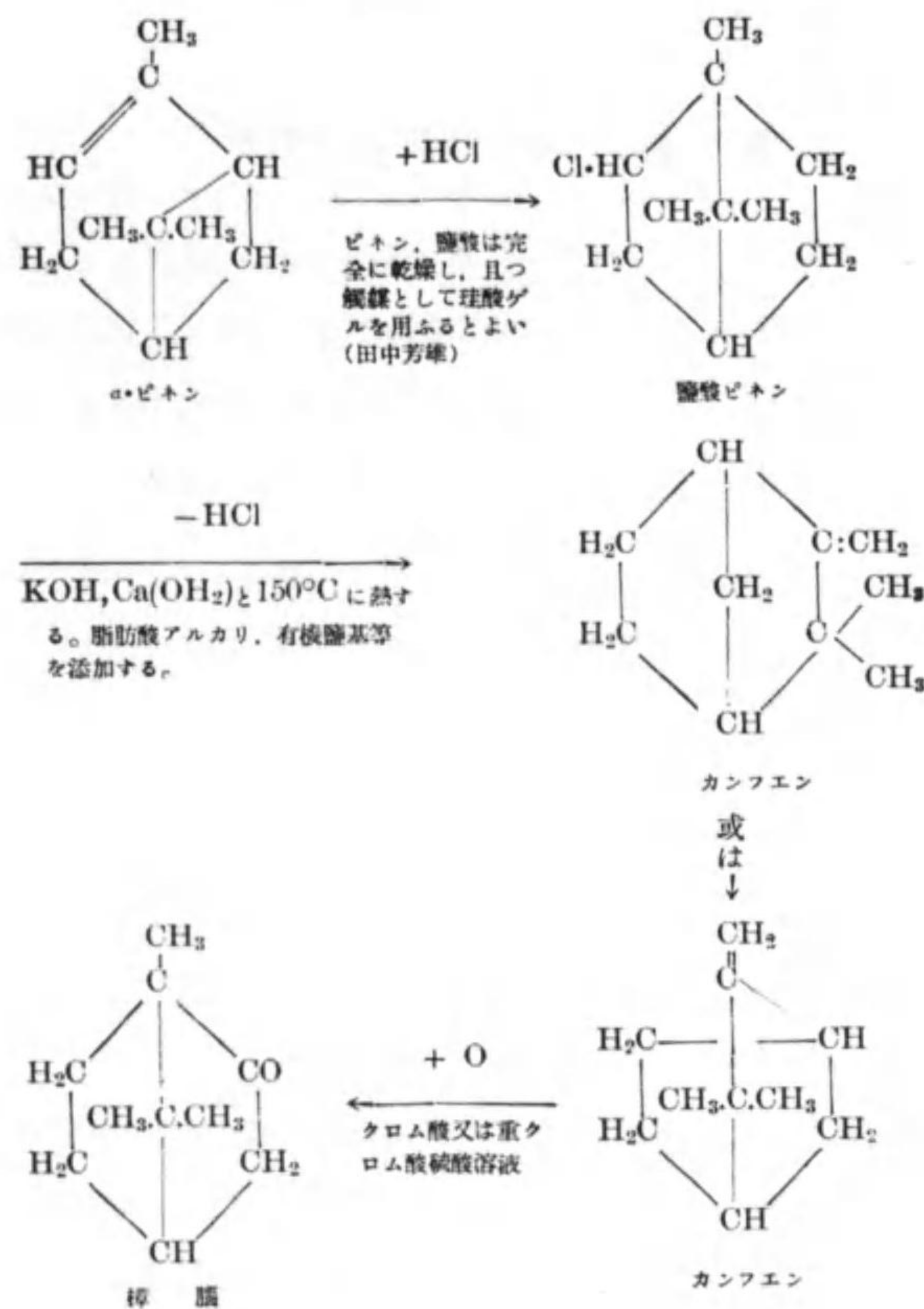
フェニルエチルアルコールは薔薇系調合香料として石鹼等に用ひられる。天然には薔薇油、橙花油等の中に含まれるが、現今では人造品が専ら用ひられてゐる。

4. 樟腦, メントン

(10) 樟腦はビネンから合成される。その方法には種々あるが、工業的に行ひ得るものは次の二方法である。



第 1 の鹽酸ビネン法は、大體次の如く行はれる。



ボルネオール法も勿論有望ではあるが、現在ドイツで行はれてゐる方法はカンフェン法らしい。

人造樟腦は、天然樟腦が比旋光度 $\pm 44^\circ$ であつて、右旋性なるに反し、不活性である。又融點は天然樟腦が $176\sim 176.5^\circ\text{C}$ なるに比し 179°C で約 2°C 高い。併し其他の點では全く同一である。

(11) 尚薄荷油の成分のメントンも合成出来る。

第4節 調合香料及化粧水

香料は單獨に純粹のまゝでは使用に適さない。幾種かを調合し、主要香料の香を調和又は變調せしめ、更に保留劑を加へる。併し1個の花香を模倣した花精香料と、そうでない人工香料とあるが、前者の一例として薔薇香の調合を示すと次の如くである。

薔薇油	10 g
ローズ・アブソルート	10 "
ゲラニオール	25 "
フェニルエチルアルコール	20 "
ゲラニウム油	10 "
α ・イオノン	15 "
ラブダナム・レジン (レジン油)	5 "
麝香チンキ (Musk Tincture)	5 "
アルコール (90%)	900 "

レジン油と麝香チンキとは保留劑で、香料の發散を防ぐものである。

化粧水は調合香料の一種であるが、一般に香料をアルコールで稀釋したものである。有名なオードコロン Eau de cologne の製法を示すと、

ベルガモット油	10 cc
レモン油	15 "
ライム油	5 "

オリス根	20 g
酒精 (90%)	480 cc
水	60 "

を混合し、24時間静置し、次いで蒸溜し、溜出液 480cc に

ネロリ油	3.0 cc
ローズマリー油	0.5 "
ラベンダー油	0.5 "
タイム油 (oil of thyme)	0.5 "

を加へ、1月間熟成せしむる。

尚以上の外に香料は、料理、キャンデー、チューイングガム、清涼飲料、シロップ、薬品等の香付を初めとし、革手袋、靴、ハンドバッグ、ラッカー、インク、壁紙、煙草、ゴム等思ひ掛けない商品にまで用ひられてゐる。

第 54 章 アセチレン及エチレンを原料とする合成工業

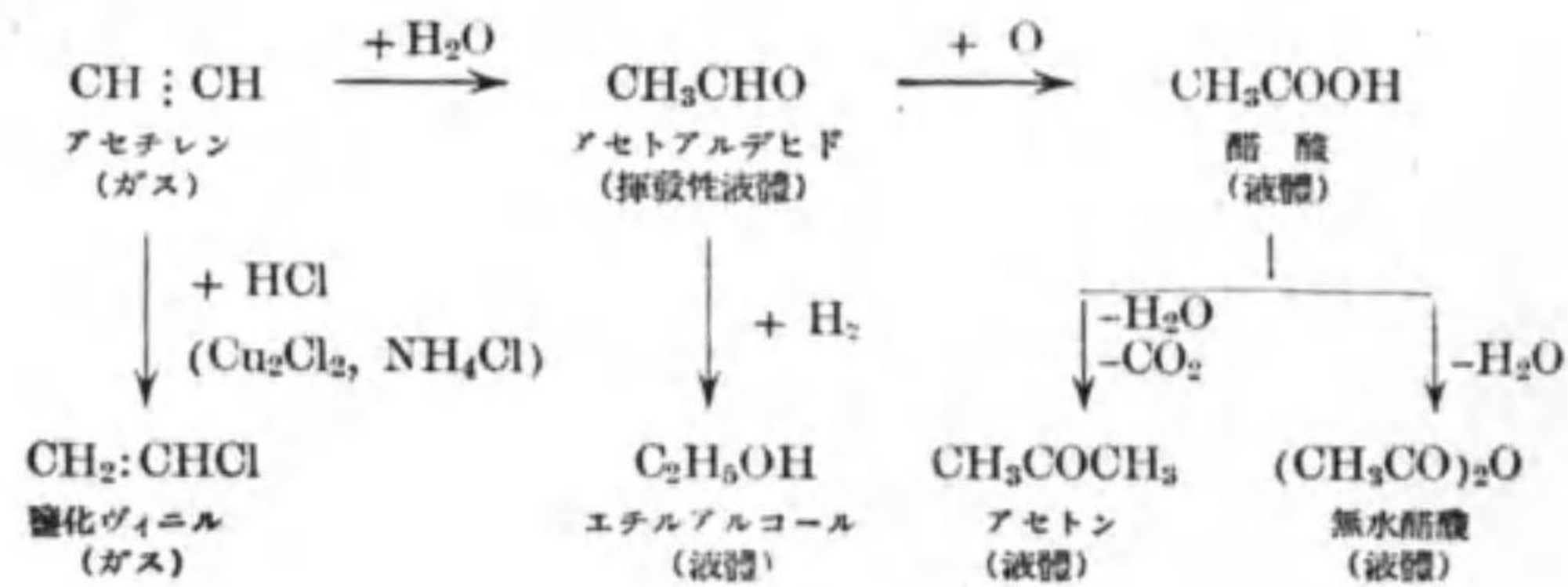
第 1 節 総 説

最近合成化学の發達と共に、アセチレン及びエチレンを原料とする合成化学工業が著しい進歩を遂げるに至つた。之等に関しては既に他の章に於て、夫々の項目の下に記載する所があつたが、次に一纏めにして略述する事とする。

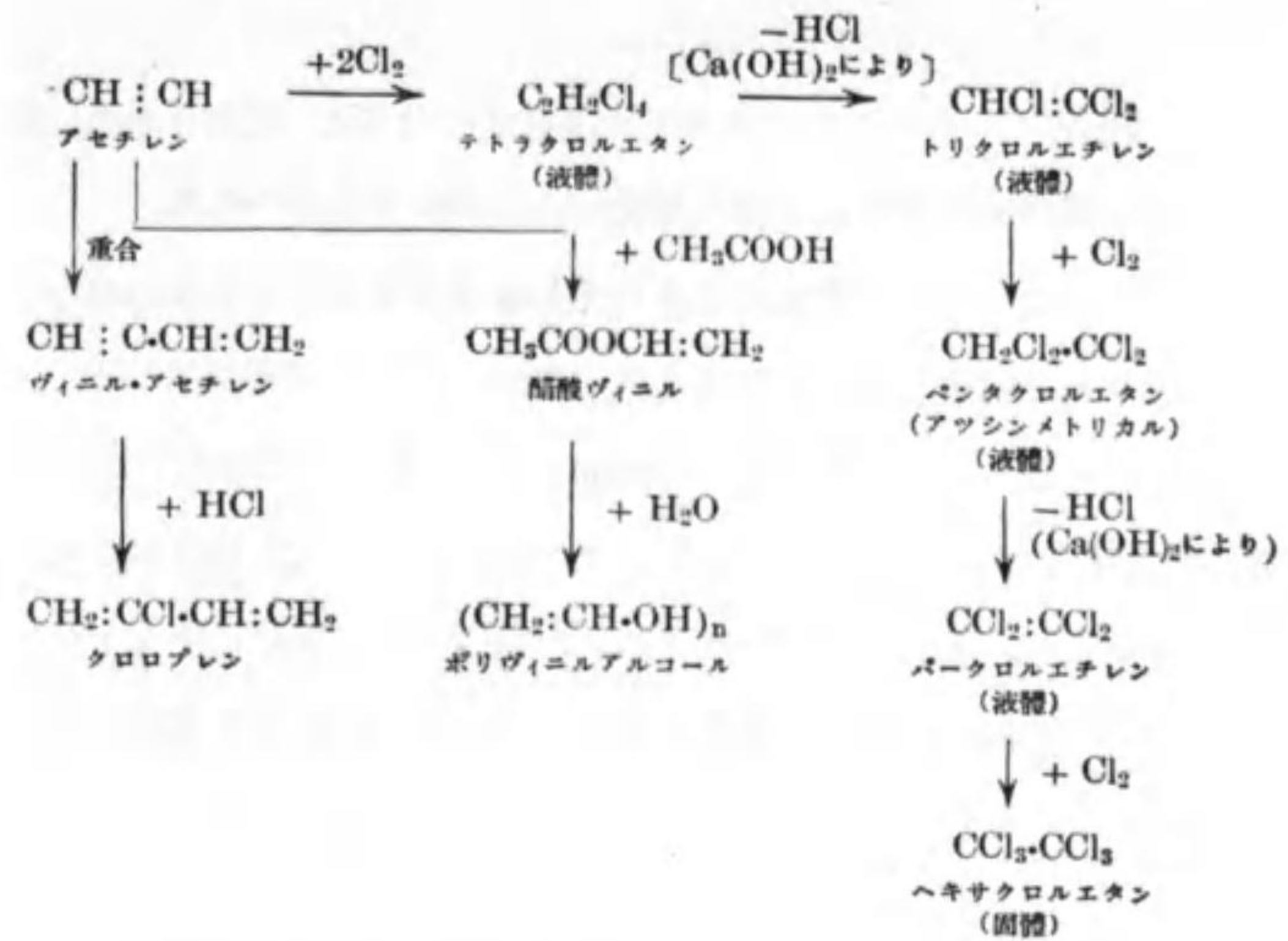
第 2 節 アセチレンからの合成

アセチレン $\text{CH}:\text{CH}$ は炭化石灰に水を作用させると生ずるガスで、古くは點燈又は金属熔接に用ひられたが、現在では諸種化合物の合成原料として極めて重要である。

アセチレンから出發する合成の第一様式は次の如くである。



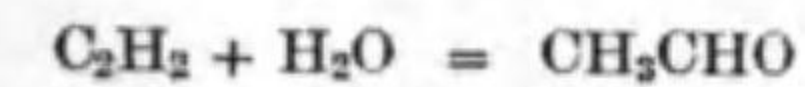
然るに次の第二様式のやうにも行ひ得られる。



但しヴィニルアルコールは重合物のみが存在する。

以上の諸反應を詳細説明する餘白がないので重要なものに就て概説する。

(1) **アセトアルデヒド** 下部が圓錐形のチュリロン製反應器を用ひ、それに、硫酸第一水銀及びアセトアルデヒドを含む水を入れ、底部からアセチレン・ガスを送入し、上部から空気を含まぬ温水を送入する。一定時間毎に沈滓の一部を除き、空気を含まぬ水に懸垂した硫酸第一水銀を入れる。然る時は



で、アセトアルデヒドが出来る。この反應は發熱なる故、反應器中に冷却管を入れ、温度を 68°C に保つ。アセトアルデヒドは少量の水蒸氣と共に蒸發する故に、之を反應器の上に取り付けてある板式凝縮器に送り、水分を凝縮せしめ、アセトアルデヒドは之を別の凝縮器に送り凝縮せしめ、アルミニウ

ムタンクに貯へる。

(2) 醋酸 アセトアルデヒドから直接に、醋酸、醋酸エチル、醋酸ブチル、無水醋酸等が得られるが、醋酸の合成が最も重要である。

醋酸を作るには、水分を極めて少なくしたアセトアルデヒド 4500 l を、アルミニウムで内張した反応器に入れ、これに 0.5% 硫酸マンガン、又は醋酸マンガンを加へ、更に空気を 1 分間に 300 m³ の比で送入する。反応器内は 3 気圧となし、空気はこの圧以上で送入する。反応器内には水冷管及び蒸気管を設け、温度を 25°C とする。3 気圧の下に於けるアセトアルデヒドの沸点よりも低い。反応が進むと温度は 65°C、壓力は 5 気圧となる。

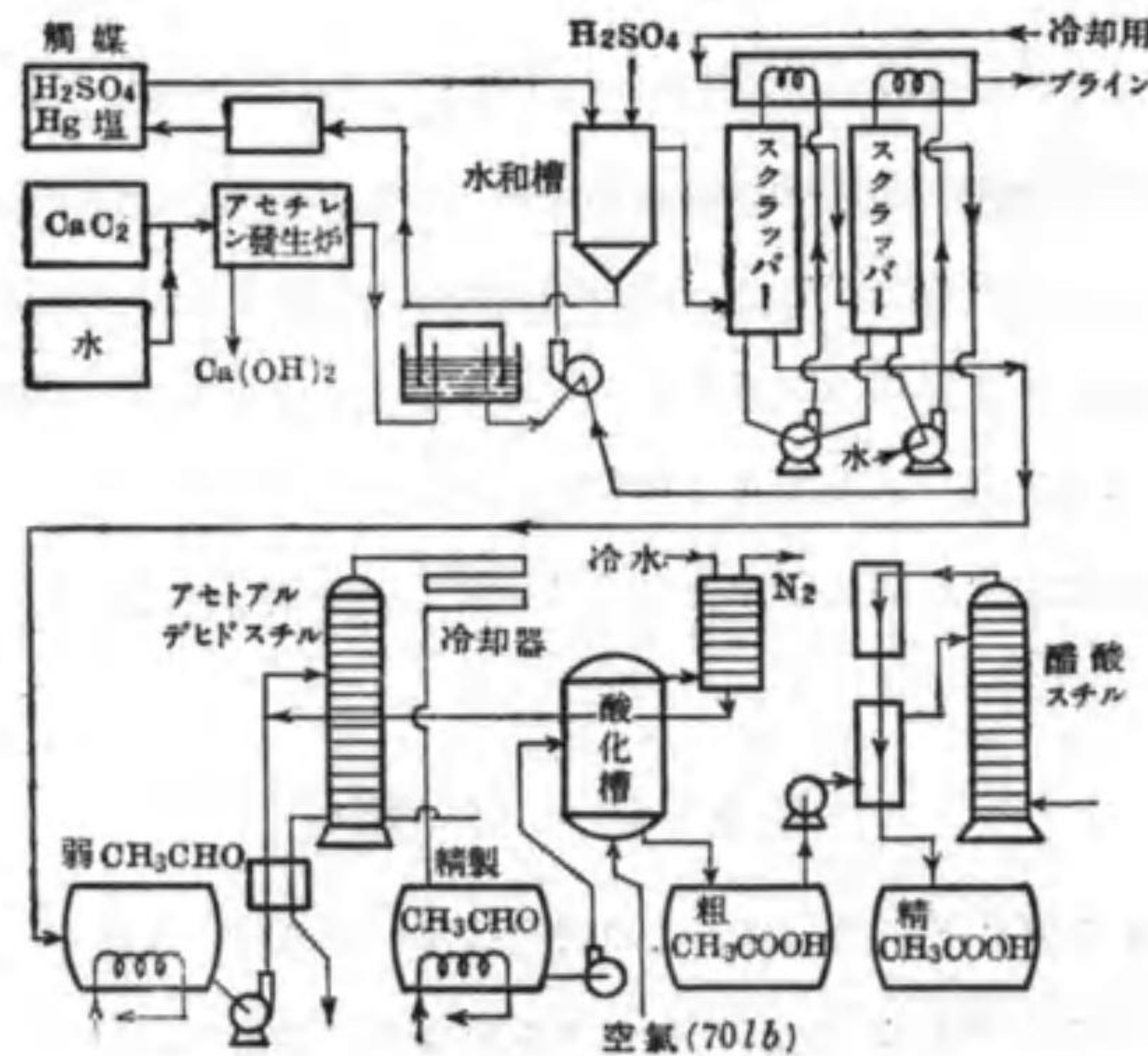
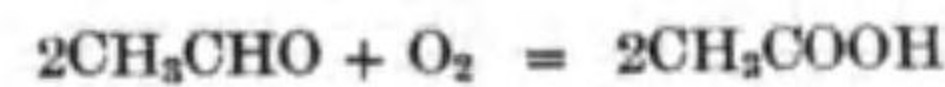
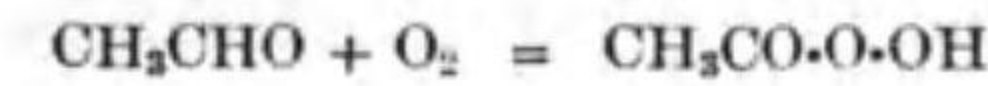


圖 54 の 1 醋酸合成系統圖

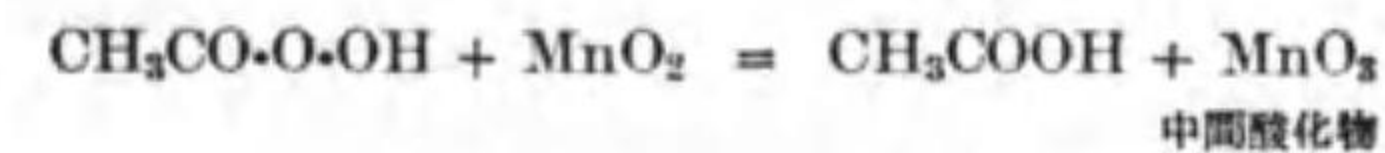
空気中の窒素は鹽水冷却分離器を通して放出せしめ、その中に含まれるア

ルデヒドと酸とは回収する。8~12 時間で反応は完結する故、次で蒸溜し、再び板状塔で再溜する。99% 醋酸が得られる。

マンガン觸媒の作用は、酸化を接觸すると云ふよりは、爆發性の中間生成物である過醋酸を分解するにある。



過醋酸



中間酸化物



(3) 醋酸エチル 少量のアルミニウム・エチレート $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$ と鹽化アルミニウム AlCl_3 との存在で、アセトアルデヒドは



でエチルアセテートとなる。將來有望の反応と考へられる。

(4) 無水醋酸 醋酸から無水醋酸を得るには、前者の蒸気を 600~620°C で觸媒上に通す。觸媒は磷酸ナトリウム・アンモニウム $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ 200 g と磷酸硼素 1000 g とを混合し粒状としたものである。收率は 48~50% である。

無水醋酸はエチリジン・ジアセテートからも得られる。この方法では硫酸第一水銀を氷醋酸中に懸垂せしめ、これにアセチレンを通し、



でエチリジン・ジアセテートを作り、次で之を少量の鹽化亜鉛、ピロ磷酸ソーダ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ の如き脱水劑の存在で蒸溜する。然る時は



で無水醋酸とアセトアルデヒドとが出来ゝ。蒸溜は 100mm 減壓、80°C でも

よく、又常壓、130°Cで行つてもよい。アセトアルデヒドは醋酸の合成に再用する。尙沸騰中のエチリデン・ジアセテートに少量の磷酸を投入し、醋酸又はタールの出来るのを防ぐとよい。

(5) 鹽素化炭化水素 アセチレンを鹽素化してテトラクロルエタンとし之から鹽酸を除き、トリクロルエチレンが得られる。重要な溶剤で、米國では日に幾艘もが作られてゐる。トリクロルエチレンに鹽素化、鹽酸除去、鹽素化を行ふと、三種の鹽素化炭化水素が得られる。

(6) ヴィニル化合物 アセチレン合成物の重要なものとして、ヴィニル化合物が最近著しい注目を集めてゐる。ヴィニル Vinyl 基は $\text{CH}_2\text{:CH-}$ であるが、アセチレンを醋酸に通すと、醋酸ヴィニル $\text{CH}_2\text{:CHOOC}\cdot\text{CH}_3$ が出来、鹽酸に通すと鹽化ヴィニル $\text{CH}_2\text{:CHCl}$ が出来る。ヴィニル化合物は容易に重合し、種々の粘度の液體を経て可塑物を作る。之等の製造法は圖 54 の 2 に示したが、尙第 56 章合成樹脂を参照されたい。

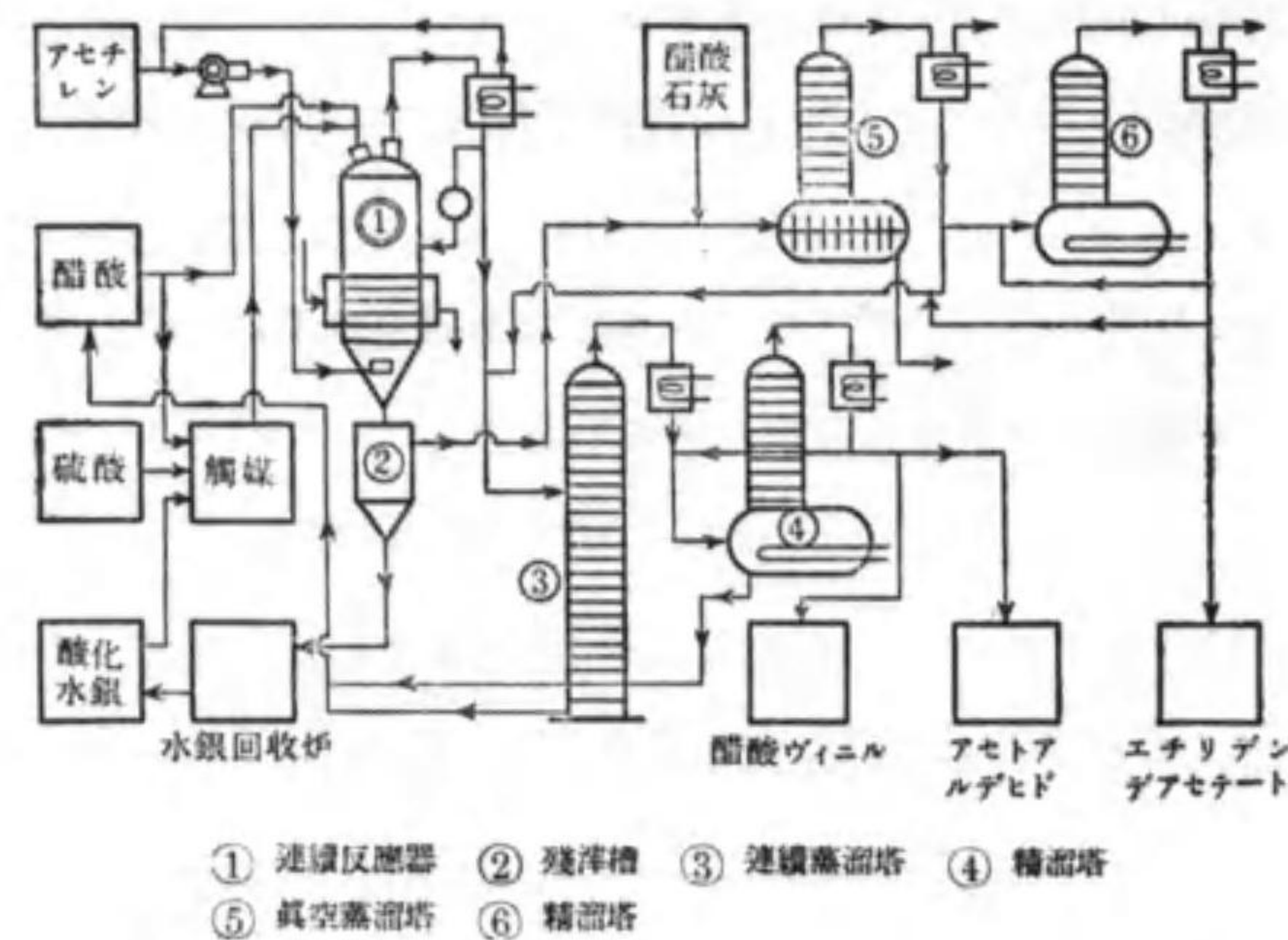


圖 54 の 2 醋酸ヴィニル及エチリデン・ジアセテート製造系統圖

第 3 節 エチレンからの合成

エチレン $\text{CH}_2\text{:CH}_2$ はチャイロ法の如く氣相で分解した石油のガス、分解天然ガス、コークス爐ガス等の中に含まれるが、之等のガスを數氣壓に壓縮し、アセトンで抽出すれば得られる。圖 54 の 3 の c は吸収塔でアセトンをボ

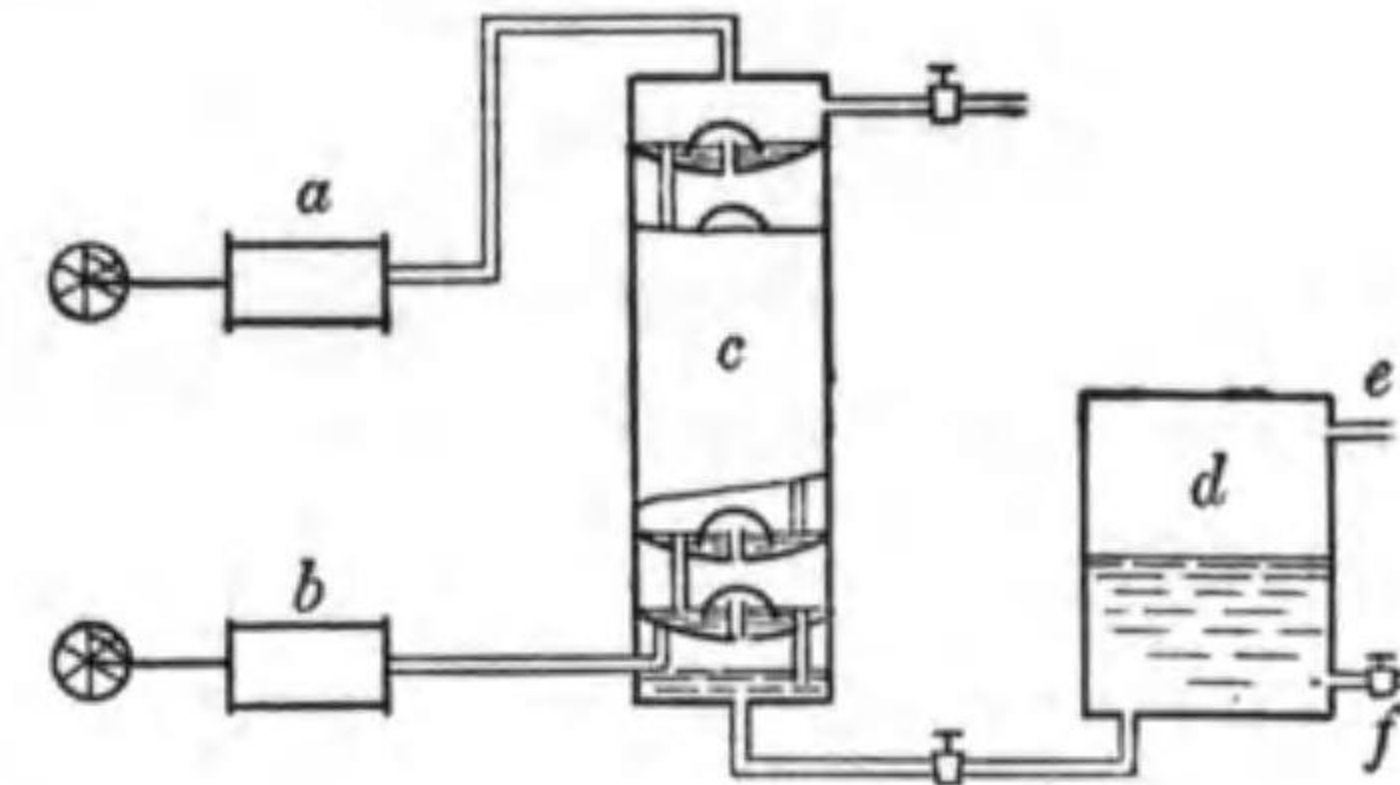


圖 54 の 3 エチレン採集装置

ンプ a でその頂部に送入し、吸収板を下降せしめ、ガスをポンプ b で塔の底部から吹き上げ、アセトン中を泡起せしめる。エチレンを溶解したアセトンは、膨脹室 d に入り、壓力を失ひ、従てエチレンはガスとなる。之を e から抽出する。アセトンは f から出る故、之を再用する。米國ではエチレンの採集は盛に行はれてゐるが、本邦では未だ盛でない。

エチレンを原料とする合成は次の如くである。

にてクロロヒドリンが出来る。反応は發熱であるが、冷却管によつて液温を 0°C に保たしめる。5 中の液は、第 2 分解槽 6 に流入せしめ、そこで鹽素ポンベ 8 から鹽素を送入し、残存する NaOCl を HOCl とし、更に冷却管 7 を経て、第 2 反應塔 9 に送り、エチレン・タンク 10 からのエチレン・ガスと反應せしめる。而してクロロヒドリン溶液は槽 11 に送り、一部は第 1 分解槽に送り、新鮮なる NaOCl 溶液の稀釋に用ひ、大部分は 12 から抜き取る。溶液は約 20% クロロヒドリンの外に不純分として NaOH と少量の HCl と痕跡の HOCl, NaClO₃ とを含むが、NaOH は炭酸石灰で中和し、HOCl, NaClO₃ は Na₂SO₃ を加へて分解する。而して蒸溜に附してクロロヒドリン 42.3% とする。この濃度は恒沸點混合物である。

かくして得るエチレン・クロロヒドリンは多數化合物の合成原料となる。

(2) **エチレン・グリコール** エチレン・グリコール CH₂OH·CH₂OH はクロロヒドリンと重炭酸ソーダとから



で出来る。圖 54 の 5 に於て槽 2 中の 20% NaOH 溶液を反應槽 4 に流し入れ、炭酸ガスを送り重炭酸ソーダにする。而して槽 1 中の 40% クロロヒドリンを流し込み、攪拌しつゝ温度を除々に 70°C に上せる。約 4 時間で反應は終る。放出される炭酸ガスは、豫め苛性ソーダを入れて置いた反應槽 3 に送り、重

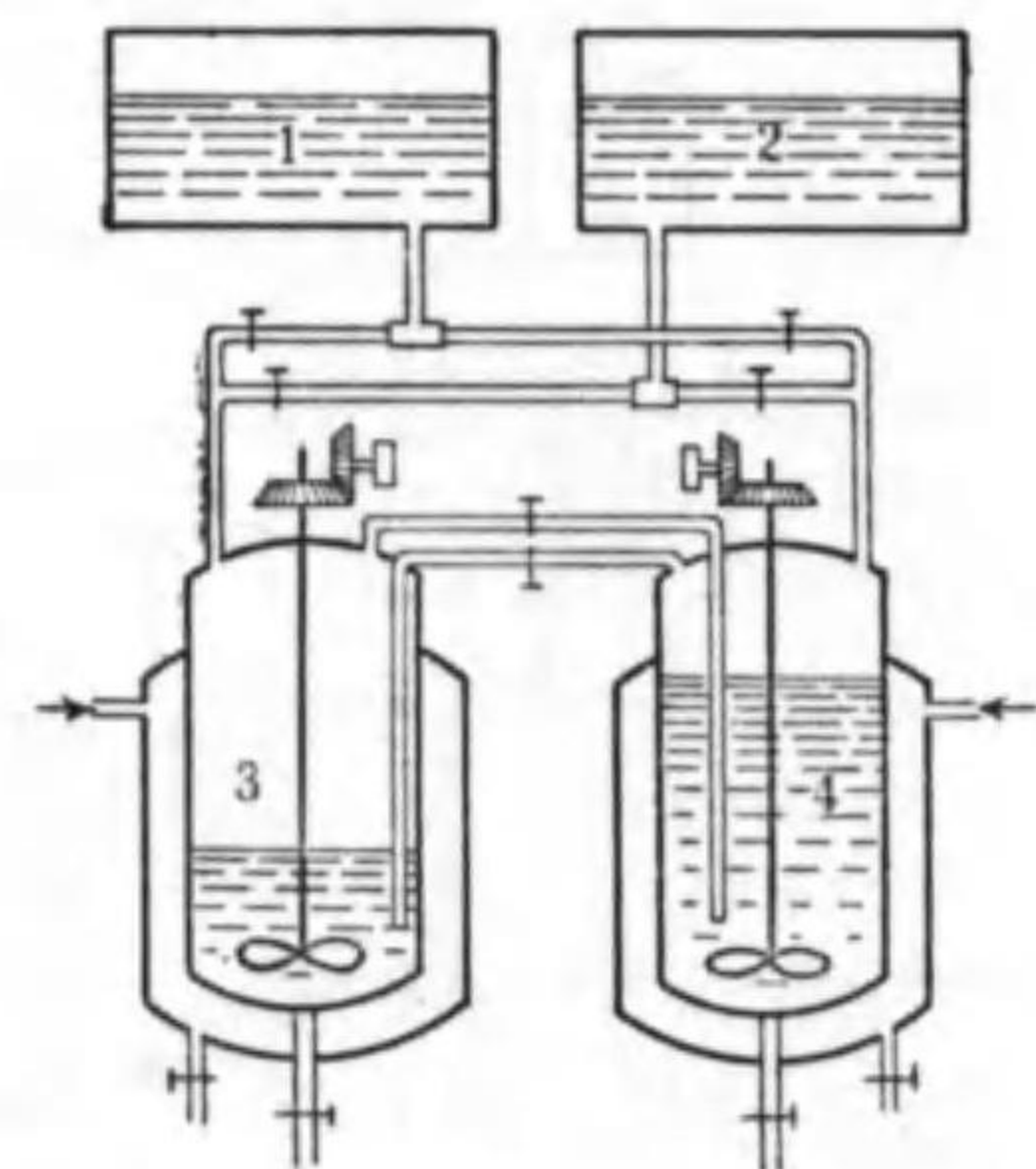


圖 54 の 5 エチレン・グリコール製造装置

曹を作らしめる。グリコール溶液は真空蒸發して濃縮する。無水グリコールは粘稠な液體で沸點 197.2°C である。水とよく混合し、エチレン・グリコール 60% 水 40% の溶液は最低凍結點を有し、-49°C で凍結する。自動車ラヂエーターの不凍劑として用ひられる。

(3) **エチレン・クロライド** エチレン・クロライド C₂H₄Cl₂ は、活性炭を填めた圓筒槽に、上部からエチレンガスと鹽素ガスとを通し、下降せしめると、兩者の反應



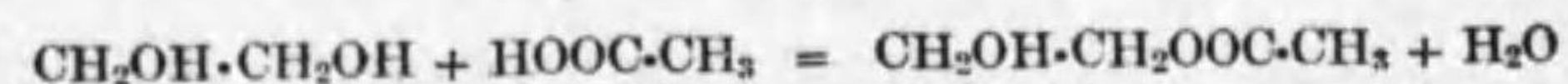
によつて出来る。液體のエチレン・クロライドは下端から分離槽へ取り出す。

エチレン・クロライドは溶劑として重要であるが、尙各種合成の原料ともなる。その 10 分をソーダ灰 10 分、醋酸ソーダ 2 分、85% アルコール 15 分と共に 125~175°C に熱すると、エチレン・グリコールが得られる。但し反應中 CO₂ の生成で壓力が上がるが、之を 150~200 lb に保つ。數時間で反應は終る。NaCl は不溶解なので分別する。而してグリコールは蒸溜してアルコールを除く。

尙エチレン・グリコールは、グリコール・チアセテートをエチルアルコール及び硫酸と共に熱しても得られる。

(4) **グリコール・エステル及びエーテル** グリコールは二價のアルコールなので、エステル及びエーテルを作る。而して夫々にモノ及びジの二種がある。

最も著名なのは、醋酸エステルであつて、纖維素エステルの溶劑に用ひられるが、之が製造は、グリコールと醋酸とを逆流凝縮器の付たい銅製容器に入れ、100°C に熱して行はれる。モノアセテートは



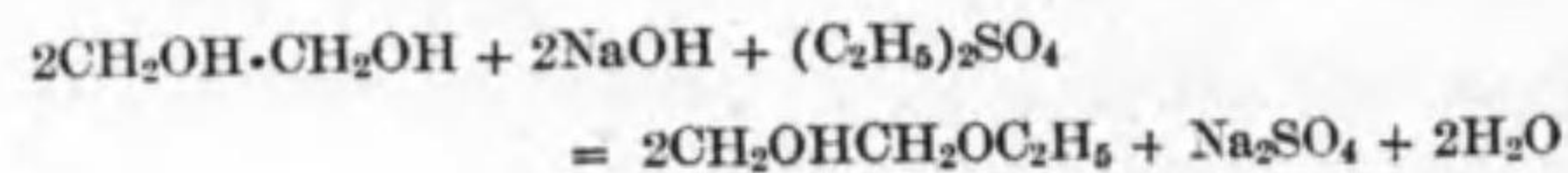
で出来る。水は反応中に蒸発し去るが、モノアセテートは不純分として醋酸を含む故に蒸溜する。

ジアセテート $\text{CH}_3\text{COO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO}\cdot\text{CH}_3$ を作るには醋酸の用量を倍とすか、又はエチレン・クロライドを醋酸ソーダ及稀釋剤のエチルアルコールと共に、壓力の下で 160°C に熱する。

グリコール・ナイトレート又はニトログリコールは、ニトログリセリンと始と同等の爆力を有し、而もニトログリセリンが $+13^\circ\text{C}$ で既に凍結するのに、 -22.8°C にならねば凍結せぬので、不凍性ダイナマイトの製造に用ひられる。米國で盛に實用されてゐる。

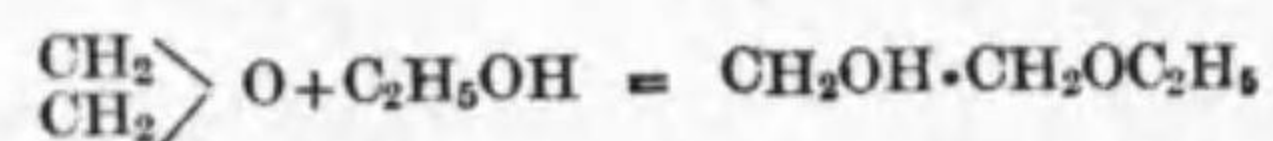
グリコール・エーテルは硝酸纖維素の溶劑として重要である。モノエチルエーテル $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ は一分子内にアルコール基とエーテル基とを有し、恰も硝酸纖維素の溶劑のエーテル・アルコール混合物と比敵すべきものである。之をセロソルブ Cellosolve と稱する。

セロソルブの製造には、エチレン・グリコールとチエチル硫酸と固體苛性ソーダとを逆流凝縮器付容器で約 3 時間熱する。



次で真空蒸溜し常壓で再溜する。

尙エチレン・オキサイドとアルコールとを加壓罐に入れ、約 $150\sim 200^\circ\text{C}$ に熱し



によつても出来る。

セロソルブは沸點 134°C の無色液體で、硝酸纖維素、樹脂其他の溶劑として用ひられる。

(5) 各種エチレン及びグリコール誘導體 エチレン及びグリコールの誘導體は前表に示した如く多数にある。例へばチオキザンはエチレン・グリコールを濃磷酸と共に蒸溜すると得られ、溶劑として用ひられ、トリエタノール・アミンは、エチレン・クロ、ヒドリンをアンモニアと反應せしめるか、エチレン・オキサイドを加壓罐でアンモニアと作用せしめると出来る。乳化劑として價值がある。又エチレン・ジアミンは、エチレン・クロライドをアンモニア水と壓力の下で熱すると得られる。

第 55 章 樹 脂 類

樹脂は揮発性溶剤に溶解してワニスを作り、乾性油と共に揮発性溶剤に溶解して油ワニスとなし、又パイロキシリン・ラッカーの成分としても用ひられる。次に著名な天然樹脂に關して簡単に紹介して置く。

第 1 節 軟質天然樹脂

(1) **ロジン** 又は **コロホニー** ロジン Rosin 又はコロホニー Colohony は針葉樹の樹脂質分泌物からテレピン (ターペンタイン) を蒸溜し去つた残液である。米國産ロジンは主として長葉松 *Pinus palustris* から、又佛國産ロジンはピナス・マリチマ *Pinus maritima* から得られる。両者はやゝその性状を異にし、前者はアビエチン酸 $C_{20}H_{30}O_2$ から成るが、後者はアビエチン酸と酷似せるピマリニン酸から成る。

本邦では、近年、本邦産松樹から採集し、好成績を示してゐる。

ロジン或は樹脂質の採集には、傷付法と稱し、立木の幹に刀傷を附し、流出する樹脂液を受器に集め、之を蒸溜し、揮発分のテレピンと、残溜分のロジンとに分別する方法と、木材殊に株根を蒸溜する方法とあるが、後者は米國で盛に行はれてゐる。圖はその

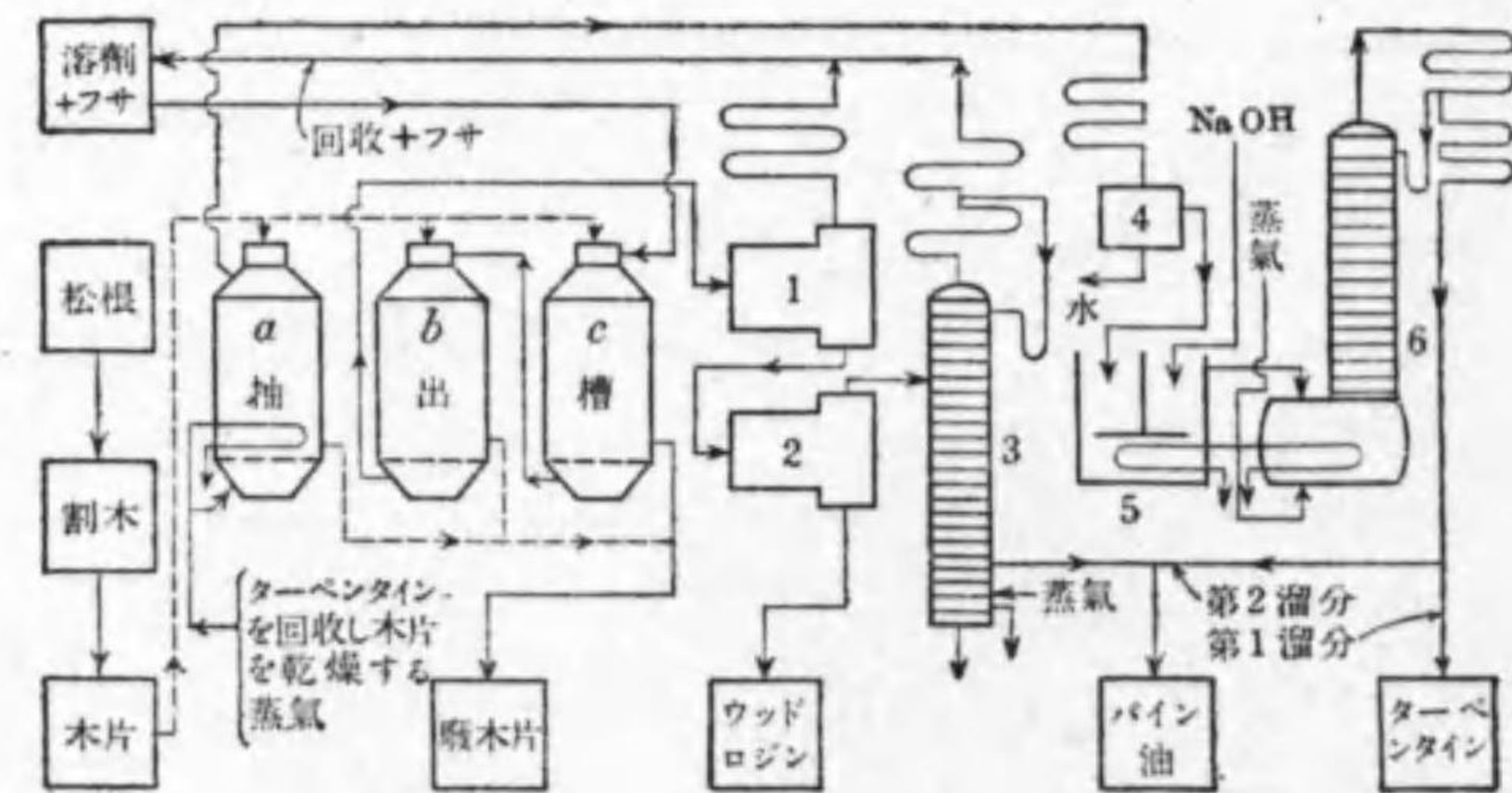


圖 55 の 1 ウッド・ロジンとテレピン蒸溜

作業の系統を示したもので、松根を最初に蒸氣蒸溜してテレピンとバイン油との一部を回収し、次で乾燥し、ナフサ抽出を行ひ、ロジンと残りのテレピンとを抽出する。a は蒸氣吹込中、b, c はナフサ抽出中である。抽出ロジンを特にウッド・ロジン Wood rosin と云ふ。尚 1, 2 は蒸發器、3 は分溜塔、4 は分離器、5 は NaOH 處理槽、6 は蒸氣蒸溜塔である。

ロジンは比重 1.061~1.081、脆い固体で、硝子様割目を呈し、約 80°C で軟化し、110~135°C で融解する。アルコール、エーテル、テレピン、ホワイト・スピリット及其他種々の有機溶剤並に油に溶解する。ロジンは製紙サイズ、ワニスの製造に廣く用ひられ、又樹脂石鹼に作られる。

ロジンを 200°C に熱し、これに石灰又は酸化亜鉛を加へて、樹脂酸石灰又は樹脂酸亜鉛としたものは硬化ロジンと稱せられる。融點高く、硬き故に、之を用ひたワニスは硬く、耐久性に富む膜を與へる。尙樹脂酸銅は防腐塗料を作るに用ひ、樹脂酸の鉛、マンガ、コバルト鹽は乾燥劑として油ペイントに加へるに用ふる。

更にロジンとアルコールとからロジン・エステル又はロジン・ゴムが作られる。ロジンを熔融し、その量の約 10% のグリセリンを加へ、觸媒の存在で反應せしめると、ロジン・グリセリン・エステル・ゴムが得られる。硬化ロジンに比して遙かに耐久性で、風化に抵抗するので、外氣に曝されるワニスの原料に適し、又酸性少なく亜鉛華によつて濃化しないのでエナメルを作るに適する。アルコールに不溶だが、テレピン及びホワイト・スピリットに溶解する。

(2) **バルザム** 佛國及び北米で、種々の針葉樹の幹から分泌する粗テレピンを掻き取り、これをバルザム Balsam と稱する。一般に淡黄不透明の軟かい粘稠な物質でワニスの脆弱性を少なくする目的で、軟化劑として用ひられる。

(3) **エレミ** エレミ Elemi はマニラ、南米、中米、東印度等のカナリウム・ルゾニカム *Canarium lusonicum* の如き木から得るもので、一般に、柔かく粘性で、白色を呈する。塗膜の脆性を少なくし、弾性を大ならしめる爲に、スピリット・ワニスに軟化劑として加へる。

(4) **ガム・ベゾイン** ガム・ベンゾイン Gum benzoin 又はガム・ベンジャミン Gum benjamin はスマトラ、ジャバ、シャム、マレー半島等に産出するステラックス・ベンゾインと云ふ木から得る芳香性樹脂で、安息香酸及び肉桂酸を含有し、温め

ると特有の甘いワニラ様の匂を呈する。塗膜の光澤を改善する爲めスピリット・ワニスに用ひられる。

(5) **マスチック** マスチック Mastic はチオス島のレンテックス樹 *Lentix tree* から分泌するもので、球形又は涙形をなし、帯緑色の淡黄色を呈し、比重約 1.05, 軟化点約 85°C, 融点約 108°C である。口中で長く噛むと柔化するのでトルコではチューイングガムとして用ふる。マスチックはマスチック酸 $C_{40}H_{64}O_4$ を含み、テレピン、アルコール、アセトンに溶解する。塗工の用ふるワニスを作るに用ひられる。

(6) **サンダラック** サンダラック Sandarac は北アフリカのサイプレス *Cypress* (*Callitris quadrivalvis*) から得る淡黄色の涙形をなす樹脂で、比重約 1.04, 融点約 140°C, 特有の臭を有し、アルコール、アセトン、エーテルに溶解するが、テレピン及びベンゾールには唯僅かに溶解する。スピリット・ワニスに光澤と硬度とを與へる爲めに用ひられる。

(7) **ダムマー** ダムマー Dammer はジャバ、スマトラ、シャム、ボルネオ等に産するアムボイナ松 *Amboyna pine* (*Dammara orientalis*) から得られる樹脂で、塊状又は粒状をなし、純白又は淡黄色で透明である。比重 1.06, 軟化点約 80°C, 融点約 160°C。融解すると特有のバルザム臭を呈する。テレピン、エーテル、クロ、フォルム及び油に溶解するがアルコールには一部溶解する。ワニスに加へると光澤強く美しい塗膜を與へる故に家具等のワニスの原料にする。

(8) **ラック** 及び **シェラック** ラック Lac は印度の或種の木の枝に見出される樹脂質物質で、昆虫ラックの雌により木の汁から作られる。その粗成品であるスティック・ラック *Stick lac* を熔融し、融解分を固化して得るものをシェラック *Shellac* と云ふ。橙色乃至紅玉色をなし比重 1.182, 融点 150°C, 冷アルコールに溶解する。骨炭、晒粉、次亜塩素酸ソーダ、亜硫酸で漂白し得る。ワニスに用ひられる。

第2節 天然硬質樹脂

(1) **アムバー** アムバー Amber は太古に、現在バルチック海の底となつてゐる陸地に茂生した松樹 *Pinus succinifer* の樹脂が化石したものであつて、デンマーク、フランス、英國等の海岸から採掘される。比重約 1.07 で非常に硬く、蒸溜すると 350°C にて熔融し、水、琥珀酸、アムバー油等を放出する。アルコール、エーテル、テレピン其

他多くの有機溶剤に不溶である。

(2) **アニミ** アニミ Animi はアムバーに次で硬い化石樹脂である。ザンヂベル、オランダ、東アフリカに産し、現在尙繁茂する樹木 *Trachylobium mossambicense* の樹脂が地中で化石化したものである。淡黄色半透明で、比重約 1.068, 融点約 300°C 普通の有機溶剤に不溶である。アニミは硬く耐久性の塗膜を與へるので高級のワニスに用ひられる。

(3) **コーリ** コーリ Kauri はニュージーランドの松 *Dammara australis* の化石又は半化石樹脂で、比重約 1.079, 融点約 250°C, テレピン、ベンゾールに不溶だが、アルコールに一部溶解する。割れ目は貝殻状でグリース様光澤を呈し、黄味を帯びた白色を呈する。高價なので僅かに高級ワニスに用ひられる。

尙アンゴラ・コーバル *Angola copal* ポンチアナック *Pontianac*, コンゴ・コーバル *Congo copal* 等があるが何れも化石樹脂で、極めて硬いが、溶解性に乏しい。

第3節 合成樹脂

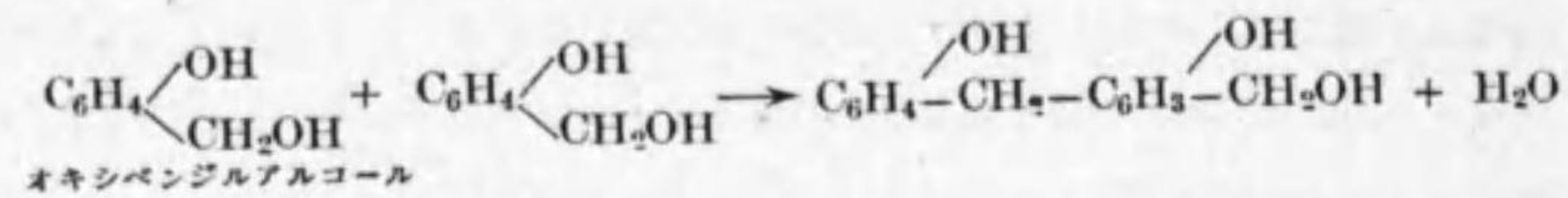
人造又は合成樹脂は化学的組成に於ては天然樹脂と全く異り、一般に簡単な化合物の縮合又は重合によつて作られる。併し縮合又は重合を終局まで進めると、ベークライトの如く不溶解性となり、従てワニスの原料としては使用し難い。此の場合には縮合を反応の初期に於て、停止せしめるか、又は其他の方法により溶解性を有せしめて用ふる。ベークライト系樹脂の中でノボラック *Novolack*, アバラック *Abalack*, ラッケイン *Laccain* 等はシェラック代用品として、又アルバートール *Albertol* はコーバル代用品として用ひられる。

尙本項に關しては、別章合成樹脂を参照されたい。

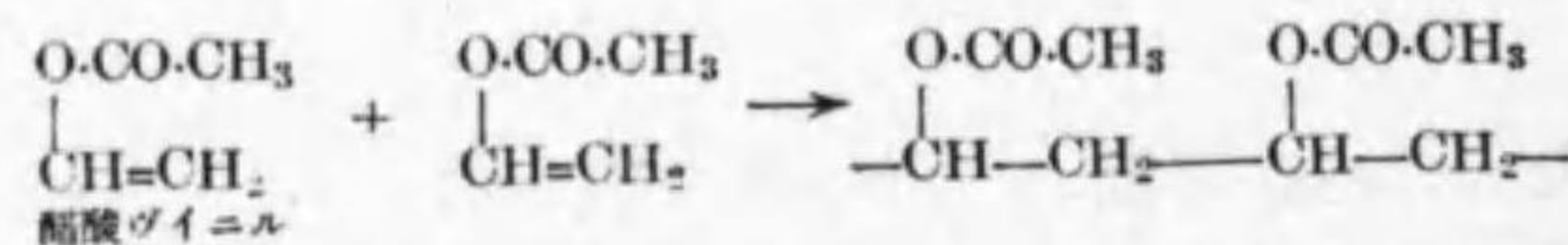
第 56 章 合 成 樹 脂

第 1 節 總 說

合成樹脂は、一般に分子量の比較的小さい構造の簡単な有機化合物の縮合又は重合によつて得られる樹脂様物質である。但しこゝで云ふ縮合は、



の如く、脱水によつて、2 個又はそれ以上の分子が結合する事を意味し、重合は



の如く、不飽和結合點に於て、2 個又はそれ以上の分子が結合する事を意味する。

合成樹脂の種類は、多數にあるが、最近、益々増加しつつある。併し本章では従来著名なフェノール樹脂、ビニル樹脂、スチロール樹脂、尿素樹脂、アクリル樹脂、グリブタル樹脂等に就て述べる事とする。

合成樹脂の製法は、一般に簡単であつて、原料を觸媒の存在で、多くは加熱の下に、縮合又は重合せしめればよい。縮合又は重合は、普通に液状から出發して、漸次にその粘度を増大し、冷却すると固化する状態に進み、次で硬化するに至る。最初の冷却すると固化する状態のものは、有機溶剤に溶解し、且つ熔融性を有するが、最後の硬化物は、概ね不溶解性、不熔融性である。

併し最後の硬化物は、ベークライトの如く、縮合で出来たものは、多くは熱可塑性が無く、熱によつて硬化するばかりであるが、此の種のものは、熱

硬化性樹脂 Thermosetting resin と稱へられる。之に反してビニル樹脂の如く、重合で出来たものは、多くは熱で可塑性となるので、此の種のものは、熱可塑性樹脂 Thermoplastic resin と稱へられる。合成樹脂の加工に際しては、熱硬化性樹脂では、専ら縮合初期の溶解熔融性の中間製品を原料とするが、熱可塑性樹脂では、初期重合のものも用ふるが、最後の重合物を利用する。

合成樹脂は、その名の示す如く天然樹脂に類似し、その純粹なものにあつては無色乃至黄褐色の透明質で、縮合又は重合の完結したものは、一般に不溶性、不熔融性、難燃性で、酸、アルカリ等に犯されにくく、吸水性少なく、硬く、強靱で、光澤美しく、熱及び電氣の不良導體である。

合成樹脂は、一方には、合成途中の溶解性のものを利用して、塗料に用ひられ、殊に天然樹脂の代用として使用されるが、他方には、最後の硬化物の機械的、電氣的及び化學的性質を利用し、化粧用具や種々の細工物の材料に用ひられるばかりでなく、機械器具の部分品、電氣絶縁體等の工作材料に使用される。殊に最近では、金屬、ガラス等の代用品として利用される。

第 2 節 フェノール樹脂

1. 總 說

石炭酸、クレゾール等のフェノール類とホルムアルデヒドとから、樹脂様物質が出来る事は、既に 1891 年に、クレーブルグ Klæburg 氏により發見されたが、その製品は多孔質で脆弱で實用にならなかつた。然るに米人ベークランド Bakeland 氏は 1904 年に、強堅な製品を作り、之をベークライト Bakelite と稱し、加工材料に應用する事に成功した。その後各方面で同様の製品が作られ、レジナイト Resinite、コンデンサイト Condensite、レドマノ

ール Redmanol 等種々の名稱で市場に現はれたが、ベークライトはフェノール樹脂の代表的名稱として慣用されるに至つた。

フェノール樹脂は、価格安く、可塑物としての性質も優秀なので、その後、各種の合成樹脂が発明されたにも拘はらず、最も重要な且つ一般的なものとして需要され、その製造高も際立つて多いのである。

2. 製 造

(1) **ホルムアルデヒド** 原料の石炭酸及びクレゾールは別章で述べたので、こゝではホルムアルデヒドの製造を述べて置く。

ホルムアルデヒドはメタノール（メチルアルコール）の酸化により



で出来る。蒸気蛇管を備へた銅器に温メチルアルコールを入れ、空気を吹き入れて空気・メタノール混合蒸気を作り、40~50°C のデフレッグメーターを通して酸化器へ入れる。酸化器は銅網を填めた多数の銅管から成り、その中へ空気・メタノールを通し 550~600°C で反応せしめる。温度は反応熱で支へられる。酸化器を出るホルムアルデヒド蒸気は、メタノール、水素、窒素、水等を含むが、急速に冷水吸収塔へ送り、ホルムアルデヒドを吸収せしめる。30~40% HCHO が得られるが、之を更に第二の吸収塔へ送り、混在する少量のメタノール、エステル、メチラール等を除き精製する。酸化反応は、メタノールが金属で脱水素され、次で金属は空気で酸化物となり、その酸化物は水素と反応し、之を系外に除き、かくして脱水素がくり返へされると説明されてゐる。

以上の方法の収量は 60~65% だが、空気・メタノールに少量のアンモニアを加へてメヂウムを中性に保つと、副反応は減じて収量は増す。又鐵、モリ

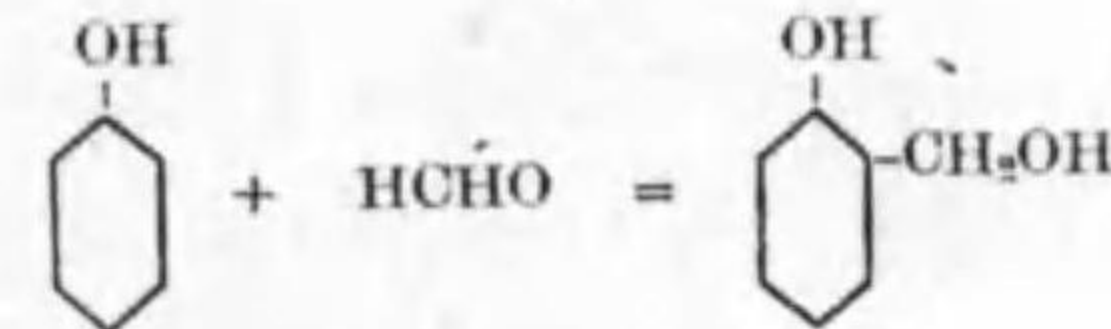
ブデン等の酸化物を觸媒にすると有効だと云はれてゐる。尙アセトンは金属觸媒に有害なので、メタノールとしては之等を含まない合成品がよい。併し五酸化バナヂウムを觸媒とするとアセトン 5% を含有するメタノールも使用出来る。

最近にメタノール酸化法の外に、一酸化炭素の水素添加法が試みられてゐる。木炭から作つた水性ガスを 10 気壓、250°C で觸媒上を通し、 $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{HCHO} - 0.7 \text{ Cal}$ で作られる。但し反応ガスは之を迅速に撒水法で冷却する。 $\text{CHOH} + \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + 27.9 \text{ Cal}$ が起つてはならない。

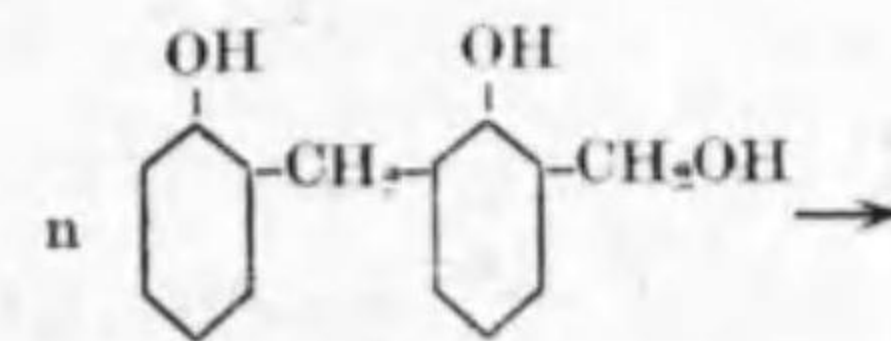
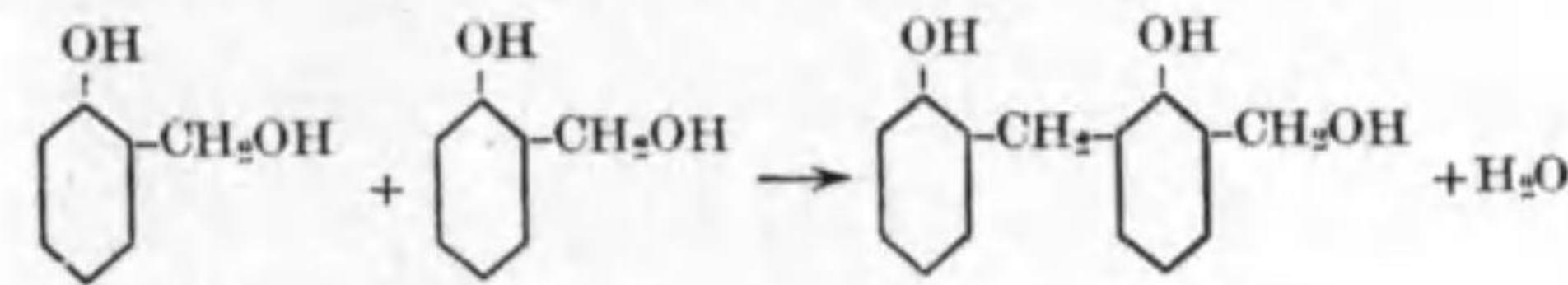
ホルムアルデヒドは有機合成化學、合成樹脂、カゼイン硬化等に用ひられるが、その水溶液のホルマリンは消毒剤に用ひられる。

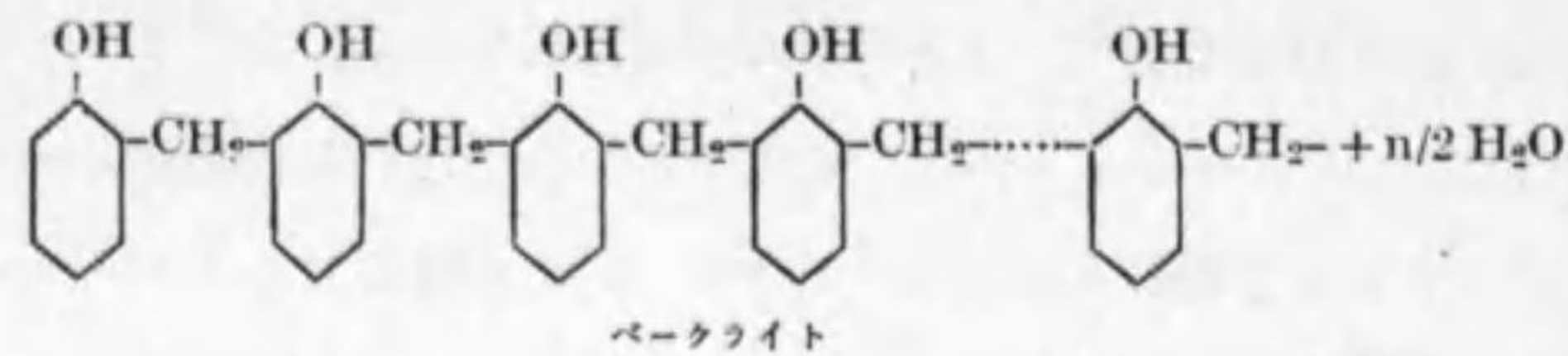
(2) **フェノールとホルムアルデヒドとの縮合反応** フェノール樹脂はフェノールとホルムアルデヒドとを觸媒の存在で熱して得られるが、その反応は次の如く説明されてゐる。

フェノールとホルムアルデヒドとを分子量比に取り、アルカリを觸媒として熱すると、



により、オキシベンジル・アルコールが出来るが、この物は





の如く縮合してベークライトを作る。但し最後の縮合体の化学構造に關しては、種々の議論があつて、例へば縮合は三方向に起るとの説もある。

併し縮合の程度によつて、生成物の性質は異り、一般に次の中間縮合物の存在が認められてゐる。

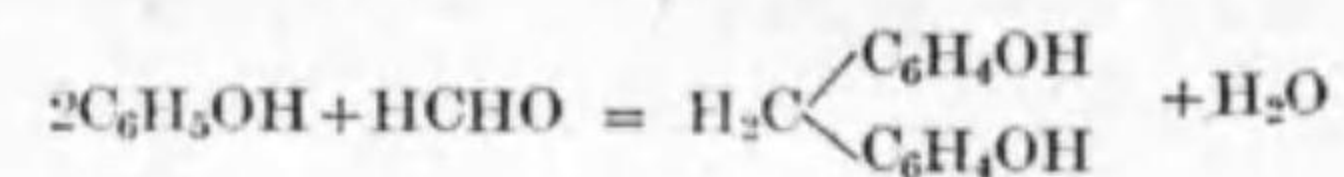
ベークライト A (レゾール Resol とも云ふ) 液體又は半流動體又は固體をなし、溶解性で且つ熔融性である。

ベークライト B (レジトール Resitol とも云ふ) 脆弱な固體で、熔融性はない。

アセトンに不溶だが、アセトンで膨潤する。

ベークライト C (レジット Resit とも云ふ) 不溶性、不熔融性の固體で、最後の製品である。

然るに以上に反して、觸媒として酸を用ふると、



により、メチレン・ヂフェノールが出来る。此の物を更に縮合さして得る最後の製品は、溶解性、熔融性である。之をノボラック Novolak と稱し、塗料に用ひられる。ノボラックはアルカリの存在で熱するとベークライトになる。

併し單に觸媒の性質によるばかりでなく、フェノールとフォルムアルデヒドとの量比によつても縮合物の性質は異り、一般に前者が過剰だと、ノボラックが出来、後者が過剰だとベークライトが出来る。

(3) **ベークライトの製造** フェノール類としては石炭酸が最も良いが、安價な工業用材料に用ふるベークライトにはクレゾールを用ひてもよい。フォルムアルデヒドとしては 35~40% 水溶液を用ふる。フェノールとフォルム

アルデヒドとを分子量比に取り、之にアンモニア 1/22 分子又は苛性ソーダ 1/200 分子を加へ、ニッケル鍍金の直立圓筒形の鐵製容器で熱する。容器は原料送入口、生成物排出口、攪拌器、溫度計等を有し、二重壁に蒸氣又は冷水を通し、加熱又は冷却し得られる。

三成分の混合物は、最初濁するが、之を熱すると透明となり、次で暫時にして、オキシベンジル・アルコールの沈澱が析出する。併し更に之を熱すると、沈澱は消失し、次で沸騰點に達すると、反應は俄かに激しくなり、突沸を起すので、加熱を止めて冷却しつゝ攪拌する。反應の進行に伴つて、縮合物は粘稠な液狀を作つて、水から分離する。之がベークライト A であるが、之を水層から分別し、細流として湯の中を流下せしめつゝ、洗滌し、又場合によつては 100°C 以下で減壓蒸溜して精製する。但し蒸溜溫度が高すぎたり、時間が長すぎたりすると、縮合が進む故注意を要する。

精製ベークライト A は、常壓で 100°C で熱するか、又は 5~10 氣壓で 120~150°C で熱すると、更に縮合し、B を經て C に到り硬化する。ベークライト C は、板、棒、管等の形にして販賣されてゐる。主として加工又は工作材料に使用される。

併し現在では、ベークライトは次の成層及び型造法に示すが如く、種々と巧妙な方法によつて應用されてゐる。

(4) **成層ベークライト** 成層ベークライトは實質中に織布、紙、石綿布等を入れたものであつて、脆弱性なく極めて強靱である。之が製造には、融點約 50°C で酒精に溶解し、110°C で約 1 時間で硬化するベークライトを原料にする。A から B に移らうとする縮合程度のものである。之を酒精に溶解し比重 1.0~1.3 の溶液とし、50°C に熱し、その中へ乾燥した布又は紙を浸し、溶液を充分に吸収せしめ、次で 80~100°C の乾燥室を通し、溶

劑を蒸發し去り、その數枚乃至數十枚を重さね、金屬板の間に挟み、壓搾機に入れ、加熱の下に徐々に壓搾し、最後に $140\sim 160^{\circ}\text{C}$ で 50 kg/cm^2 で、50 分乃至 4 時間壓搾して硬化せしめる。

(5) **型造又は成形ベークライト** 型造ベークライトは熔融性の固體ベークライト A 又は B を素地材料と混合して粉末とし、之を成形型に入れ、加熱壓搾して、硬化せしめたものである。

本邦で普通に行はれてゐる方法では石炭酸又はクレゾールを約等量のフォルムアルデヒドと混合し、之に少量のアンモニア又は苛性ソーダを加へ、二重壁釜に入れて 90°C に熱し、茶褐色飴狀のベークライト A となし、これに約等量の木粉、綿屑、布屑、パルプ、石綿、雲母粉末等の素地材料を加へ、尙必要に応じて顔料を混じ、捏加機にて捏合はし、約 1 日間天日にて乾燥し、次で粉碎して粉末とし、之を型造ベークライト原料とする。而して型造するには、前記粉末を鋼鐵製の型に入れ、型を電熱で $170\sim 180^{\circ}\text{C}$ に熱しつつ水壓機の中で、 $150\sim 200\text{ kg/cm}^2$ の壓力で、3~30 分間壓搾する。ベークライトは型の形を取つて硬化する。尙以上の方法で、ヘキサメチレンテトラミンの如き硬化促進劑をベークライトに對し約 10% 加へると、硬化は促進される。又素地材料の中で、雲母粉末は、電氣絶縁材料に用ふるベークライトの製作に使用される。

尙多少蛇足の感があるが、米國で行はれる方法を示すと、フェノールとフォルムアルデヒドとの等量を加壓罐に入れ、之に HCl 0.1% を加へ、二重壁に蒸氣を送つて、約 104°C で、約 2 時間熱する。その間に發生する溜出物は逆流凝縮器によつて罐へ戻す。次で加壓罐を真空装置へ連絡して水分を除く。此の時期に溫度は降下するが、二重壁に蒸氣を通して溫度を $51.6\sim 79.4^{\circ}\text{C}$ に保たしめる。加壓罐中に出来る樹脂は液狀をなすが、之を罐底の排出瓣か

ら亞鉛引鐵槽へ移し、固化せしめ、次で之をハンマーで碎き、サリバン・ミルで粉碎し、更にボール・ミルに移し、之にヘキサメチレンテトラミンを添加し、ステアリン酸石灰又はステアリン酸亞鉛、或はモンタン、ワックスの如き潤滑劑と、石灰の如き中和劑とを混加し、充分に粉碎混合し、次で混合物を捏加機に移し、素地材料を加へ、約 1 時間混合し、更に加熱ローラー・ミルを通して冷却した上で、サリバン・ミル其他のミルで細粉とする。之を用ふる製造法は前述と同様である。

3. 性 質 及 用 途

ベークライトには前述の如く A, B, C の三種があるが、A 及び B は中間成品又は中間原料であつて、その溶解性、熔融性及び縮合硬化性を利用して、C の製造に用ひられる。

ベークライト C は、その純粹状態のものにあつては、淡黄乃至褐色の透明質で、比重 $1.26\sim 1.27$ 、硬度極めて高く Shore 度 $30\sim 45$ 、抗張強度 $3.5\sim 7.0\text{ kg/cm}^2$ 、吸水量 0.5% 以下、耐電壓 $10,000\text{ V/mm}$ である。加熱するも熔融又は燃焼する事なく、 300°C 以上で炭化する。化學藥品に對する抵抗性高く、有機溶劑、酸、アルカリ等によつて犯されない。

ベークライトは傘の柄、ペン軸、ボマード容器、ボタン、其他の細工物に用ひられるが、最近には、工業上、各方面に應用される。ヴィスコース人造絹絲の紡絲函、特種蒸溜塔内のカップ、抄紙機のドクター、紡績機械部分品、電解槽、電氣絶縁材料等に用ひられる。殊に電氣方面では、ラヂオ及び電話器部分品、變壓用套管、開閉装置、電燈部分品として多量に用ひられる。又最近には、一方には、裝飾の目的も含めて、桌子、壁板等の建築家具材料に用ひられ、他方には金屬代用として、ポンプ、齒車其他の製作材料に用ひら

れる。

尚ノボラック型の樹脂は淡黄乃至褐色の透明質で、アルコール、アセトン等に溶解するので、シェラックの代用として、ワニス製造に利用される。但しその塗膜はやゝ脆く且つ酸化で濃色になり易い。ノボラックはアルカリの存在で、ホルムアルデヒドで処理すると、ベークライト C になる。

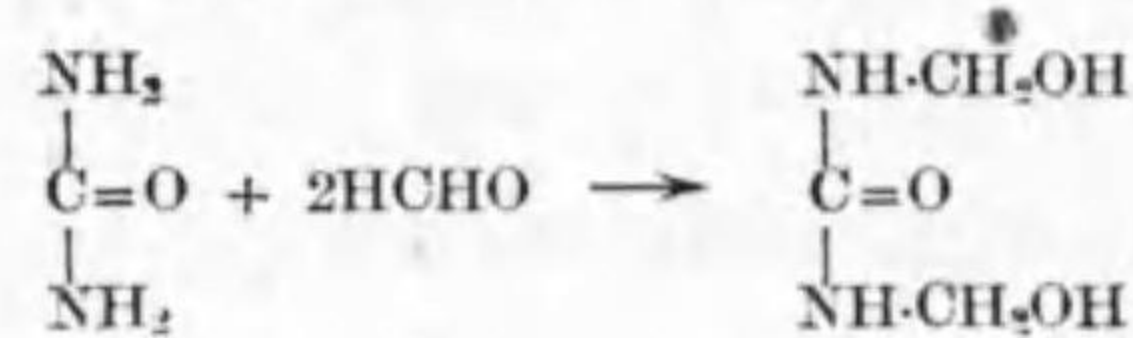
第3節 アミノ樹脂

1. 総説

アミノ樹脂は、アミノ化合物とホルムアルデヒドとの縮合物であるが、アミノ化合物として、尿素を使用したものが最も有名で、之をその工業的發明者ボラック Pollak (1921 年) 氏の名にちなんで、ポロパス Pollopas と稱してゐる。

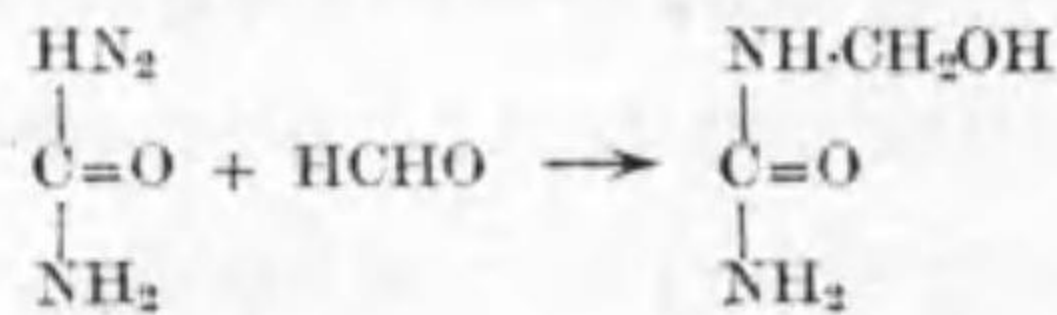
2. 製造

(1) 尿素とホルムアルデヒドとの縮合反応 尿素とホルムアルデヒドとの反応は、メチウムが酸性なるかアルカリ性なるかにより、又兩成分の量比その他により異なるが、普通に、アルカリの存在で、尿素 1 分子とホルムアルデヒド 3.6 分子とを縮合させると、



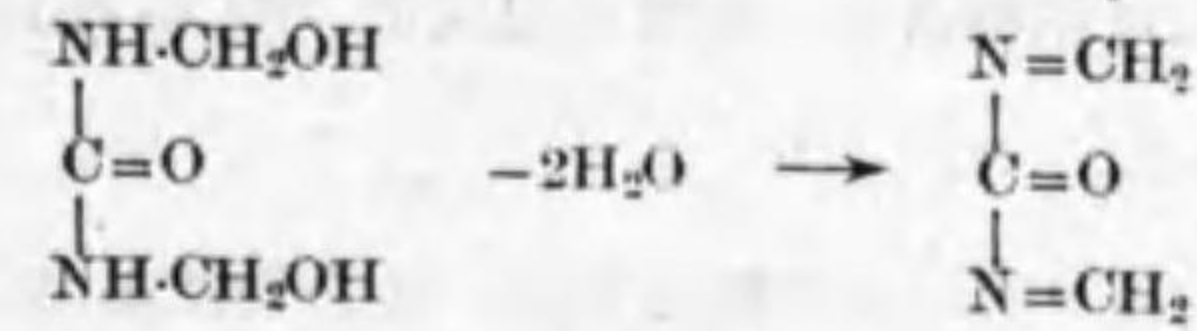
によつてジメチロール尿素が出来る。

然るにメチウムが中性で、兩成分の等分子を用ふると、

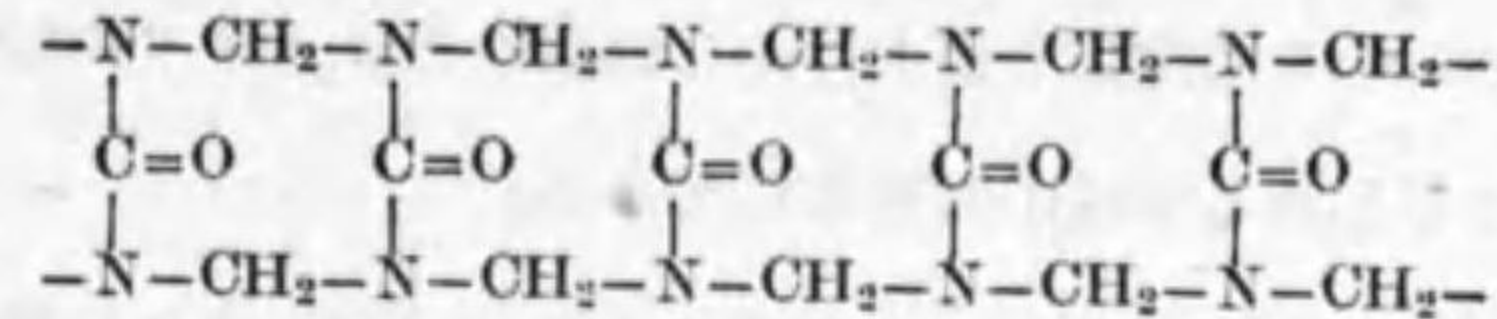


でモノメチロール尿素が出来る。

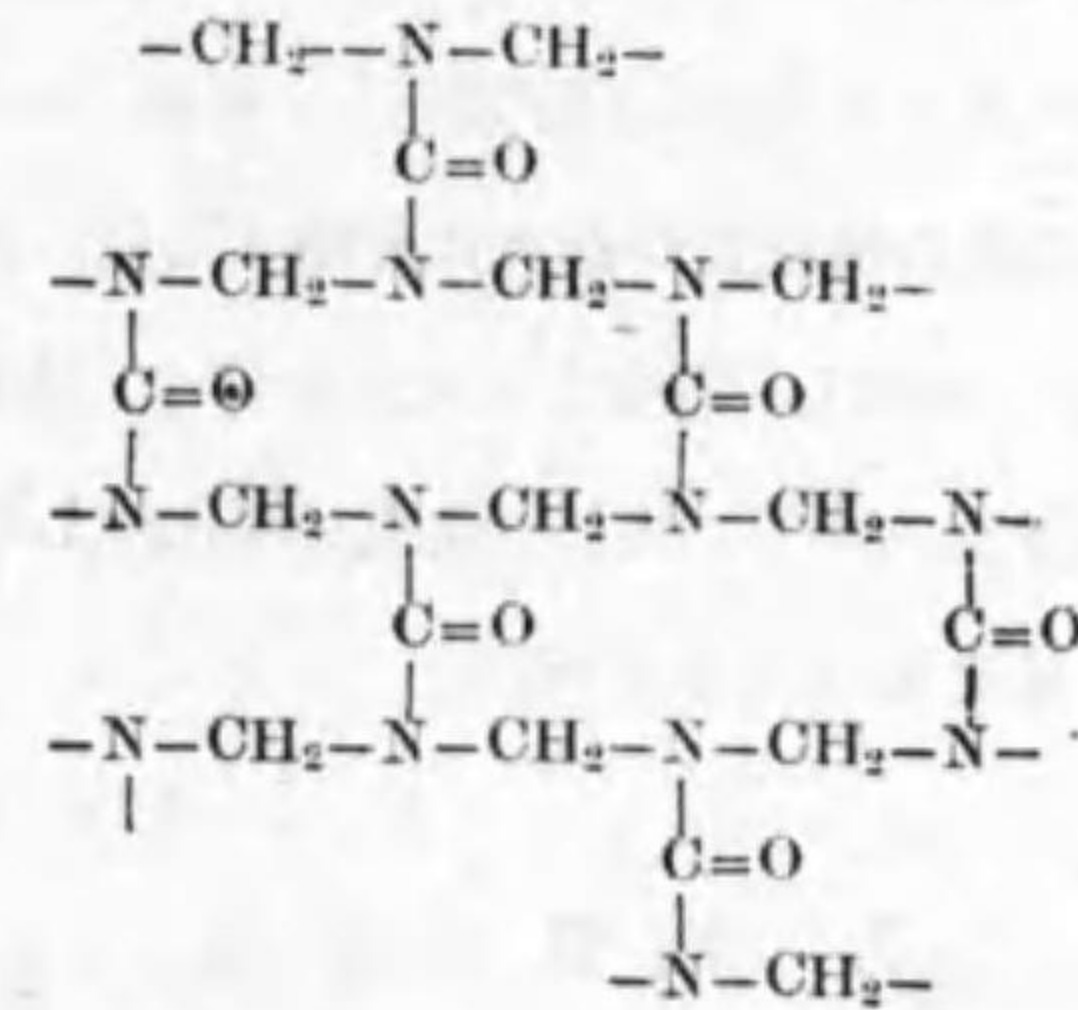
チ及びモノメチロール尿素は何れも縮合を起すが、その縮合は、例へばチメチロール尿素に就て云ふと、



の如く、脱水によつてメチレン尿素が出来、之が単位となつて行はれると考へられてゐる。即ち縮合は



の如く行はれる。併し必ずしも鎖状とならずに



の如く、三方向に發展すると考へてもよい。

モノメチロール尿素の縮合も、同様に行はれるが、その縮合體は $-\text{CH}_2\text{OH}$ が 1 個しかないので、三方向性を示さずに、長鎖状を示すと考へられる。

併し實際の真相は複雑してゐて明らかでない。

(2) 製造 製造法には種々あるが、一例を示すと 40% ホルムアルデ

ヒド 600 分と尿素 100 分とを熱し、全體の約 10% が溜出し、残部が尙幾分の遊離状フォルムアルデヒドを含む時期に新らしく尿素を加へ、遊離状フォルムアルデヒドの 2 分子に對し、尿素 1 分子が存在する割合とし、之を真空の下で蒸發し、出来るだけ粘稠とし、最後に温度を 100°C とし、型に入れ、80°C 以上で硬化せしめる。

併しフェノール・フォルムアルデヒド縮合では、縮合物は水と分れて下層を作るので、容易に水から分別し得るが、尿素・フォルムアルデヒド縮合では、縮合物は水を包含したまゝで縮合濃化するの、水を分別し難く、又縮合物の洗滌も出来難い。そこで樹脂を親水性から疎水性のコロイドに變へ、除水及び洗滌を容易ならしめる方法が考案されてゐる。

例へば尿素 100 量と 37.6% フォルムアルデヒド 4000 量とを反流凝縮器を附した容器で熱し、縮合の第一歩を行はしめた上、之に蟻酸 2 量とチオ尿素 $H_2N \cdot CS \cdot NH_2$ 300 量とを加へ、1 時間熱し、更にアルカリ 2 量を加へ、冷却せしめる。すると白色の樹脂質が徐々に分離する故、之を取り出して、水 2000 量と共に捏加し、傾瀉し、蒸溜して水分を除き、粘稠となつた縮合物を填充劑、色素等と混合し、50°C 以上の温度で硬化せしめる。チオ尿素の代りにフェノール 200 量を用ひてもよい。

3. 性質及用途

尿素樹脂は一般に無色透明で、比重 1.44、屈折率 1.54~1.9、紫外光線を通過せしめる。比重はガラスの半分だが、屈折率はガラスに近似してゐる。ポロバスを有機ガラスと云ふのも之が爲めである。硬度はモース度で 2.95、抗張強度は 100 kg/cm²、耐壓強度は 2,230 kg/cm²、耐電圧は 7,000~8,000V/mm である。吸水性は 0.1~0.2% で、熱に對する抵抗性高く、300°C で炭化す

る。溶剤に不溶で、酸、アルカリに耐へる。

化粧用品、文房具、ボタン其他の裝飾品に用ひられるが、價格の低下と品質の向上とによつて、各方面に應用されようとしてゐる。又織物のサイズなどにも用ひられる。

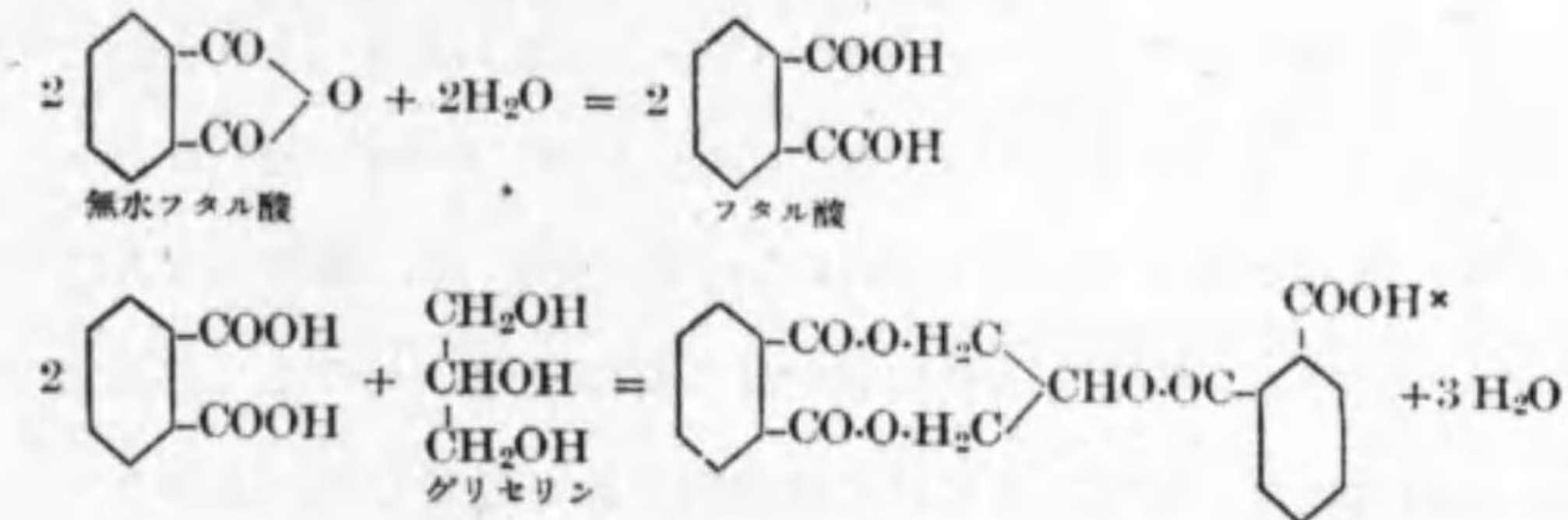
第 4 節 アルキード樹脂又はグリブタール樹脂

1. 總説

アルキード樹脂は多價アルコールと多價鹽基性酸との縮合物で、その代表物はフタル酸とグリセリンとの縮合物で、之をグリブタール樹脂と稱する。

2. 製造

グリブタールの生成機構は次の如くである。



無水フタル酸 2 分子とグリセリン 1 分子とを 100°C で徐々に熱すると透明な液體となるが、更に加熱を続けると、180°C で幾分蒸溜が起る。蒸溜の終るのを待つて、210°C に熱すると、反應の第一期は終り、生成物は冷却すると白色乃至帶黄色の透明固體となる。アセトンに可溶である。之をそのまま又は填充劑、染顏料を加へ、85~105°C に熱すると、硬化して不溶性、不熔性の樹脂となる。

然るに無水フタル酸とグリセリンとの縮合を亞麻仁油脂肪酸、ロジン酸等

の存在で行はすと、油溶性の樹脂が得られる。天然樹脂の代用として、或はむしろ代用としてなく、塗料の一成分として用ひられる。

尙グリセリンの代りにエチレン・グリコールの如き二價アルコールも用ひられる。

3. 性質及用途

アルキド樹脂の主要な用途は、油溶性として、塗料の原料に用ふるにある。

第5節 ヴィニル樹脂

1. 総説

ヴィニル基 $-\text{CH}:\text{CH}_2$ は重合性を有するので、この基を有する化合物は重合し易い。例へばイソプレン $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2$ は重合して天然ゴムを作り、ヴィニル・アセチレン $\text{CH}:\text{C}\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$ から作った2・クロ、1,3ブタチエン或はクロ、ブレン $\text{CH}_2:\text{CCl}\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$ は、重合して人造ゴムのネオブレンを作る。併しゴム質に就ては、別章で述べたので、本節では、重合物が樹脂質物質、即ち人造又は合成樹脂を作る場合を述べる事とする。先づその例を示すと、次の如きものがある。

醋酸ヴィニル $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 \rightarrow$ 醋酸ヴィニル樹脂

鹽酸ヴィニル $\text{CH}_2:\text{CHCl} \rightarrow$ 鹽酸ヴィニル樹脂

スチロール(スチレン) $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow$ スチロール樹脂

アクリル酸エステル $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{COOR} \rightarrow$ アクリル樹脂

メタアクリル酸エステル $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR} \rightarrow$ メタアクリル樹脂

之等の樹脂は、一括して、ヴィニル樹脂又はポリヴィニル化合物と云つてよ

い譯であるが、本書では、便宜上、従來の習慣に従つて、醋酸ヴィニル、鹽酸ヴィニル及びそれ等の誘導體の重合物をヴィニル樹脂と稱する事とし、それ以外のものは別節に於て述べる事とする。

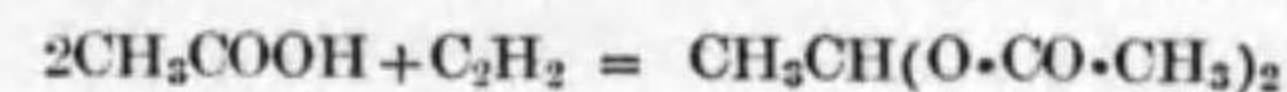
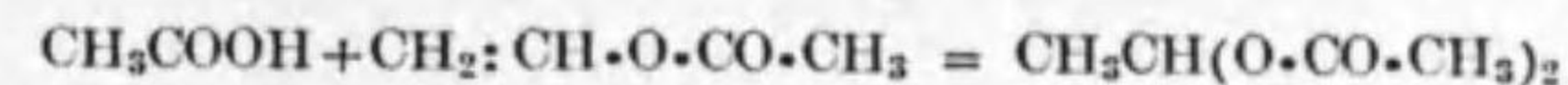
2. 製造

(1) 醋酸ヴィニル樹脂 醋酸ヴィニル樹脂の製造には、先づ醋酸ヴィニルの製造を必要とするが、それには、觸媒の存在で、醋酸にアセチレンを通す。然る時は



で醋酸ヴィニルが得られる。

併しこの場合、醋酸が過剰だと、



で、エチリジン・ジアセテートが出来る。この物の生成は、樹脂化には無益有害なので、防止しなくてはならない。

実際には、珪瑯引鐵、チュリロン、不銹鋼等の容器に醋酸を入れ、觸媒を加へ、常壓で 70°C 以下で、アセチレン・ガスを迅速に吹き入れ、生成する醋酸ヴィニルを過剰のガスと共に、凝縮器に送り、凝縮せしめ、アセチレン・ガスは循環再用する。かくすればエチリジン・ジアセテートの生成は少なくなる。併しそれでも醋酸ヴィニルは、尙エチリジン・ジアセテートを含むので、前者の沸點が 73°C なのに反し、後者の沸點が $166\sim 169^\circ\text{C}$ なのを利用し、分溜によつて精製する。

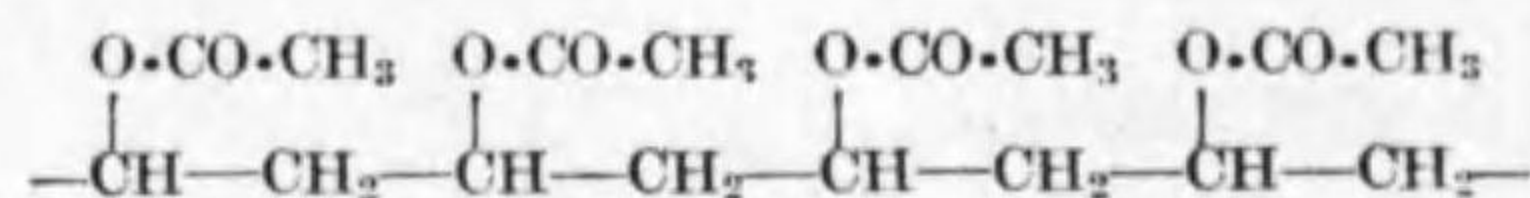
醋酸としては氷醋酸を用ひ、アセチレン・ガスとしては酸化劑、沈澱劑等で燐化水素、硫化水素、アンモニア等の不純分を除いて精製したものを用ふる。觸媒としては酸化水銀を醋酸に溶解し、之に醋酸と發煙硫酸とから作ったア

セチル硫酸 $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ を加へて沈澱せしめた硫酸水銀を用ふる。

尙最近には亜鉛或はカドミウム化合物の如き觸媒をシリカ・ゲル或は活性炭に吸収せしめ、之に醋酸とアセチレンとの混合ガスを $180\sim 250^\circ\text{C}$ で通す氣相反應法が試みられてゐる。エチリデン・ジアセテートの生成少なく、収量 80% に達すると云はれてゐる。尙醋酸ビニルの製法に就ては、アセチレンよりの合成の章を参照されたい。

以上の如くして得る醋酸ビニルは、無色の液體で、比重 0.9342、エーテル様臭氣を有し、極めて重合し易く、光線、熱、酸化剤で容易に重合する。

重合反應は次の如く行はれる。



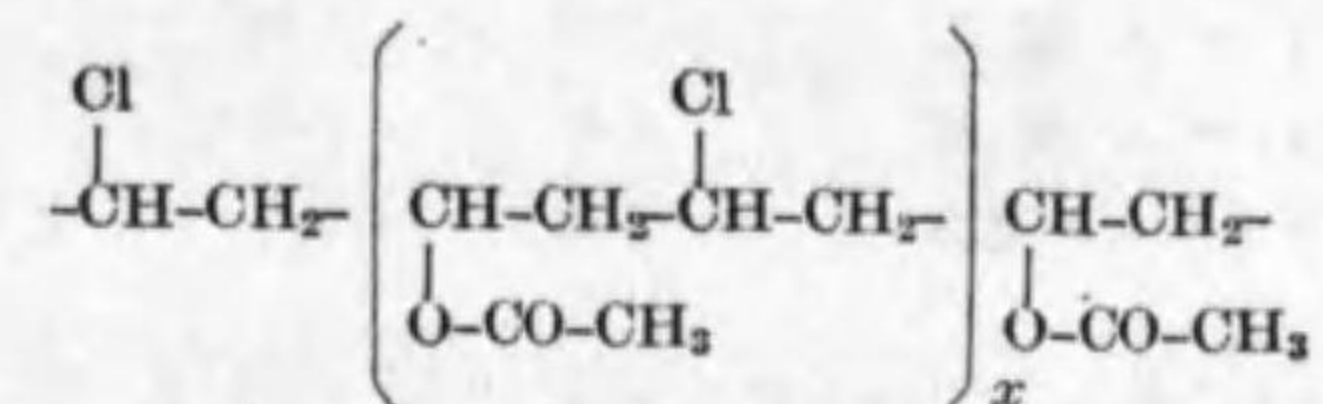
工業的に重合を行ふには、ベンゾイル・パーオキシド $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$ 、過酸化物、過硼酸鹽の如き酸化剤を用ふる。例へば醋酸ビニル 1 kg にクロル・ベンゾールの如き稀釋剤を加へ、ベンゾイル・パーオキシド 0.1~1 g を加へ、反流冷却器を附したアルミニウム又は不銹鋼製の罐で熱する。重合は $80\sim 100^\circ\text{C}$ で初まり、それと同時に温度が上がるが、冷却して温度を一定ならしめる。重合が進むに従て、液は粘稠となり、冷却すると固化する状態に達するが、所期の重合度となつた時に、減壓蒸溜に附して、未反應の醋酸ビニル、稀釋剤等を追ひ出し、重合物は之を軟化せしめて抜き取り、冷却して固化せしめ、次で粉碎する。而して粉末を原料として、その熱可塑性を利用して種々の加工を行ふ。尤も粘稠な液體を用ひてもよい。

(2) **鹽酸ビニル樹脂** 鹽酸ビニル樹脂の製法は、主旨に於て醋酸ビニル樹脂と同一である。アセチレンと鹽酸ガスとを活性炭、シリカ・ゲル等に附着させた鹽化水銀に通し、接觸的に化合せしめて、鹽酸ビニルとし、こ

れをベンゾイル・パーオキシド等の觸媒によつて重合せしめる。

鹽酸ビニル樹脂は、單獨でも使用されるが、多くは醋酸ビニル又はポリスチロールと共に、塗料、皮膜、可塑物に用ひられる。

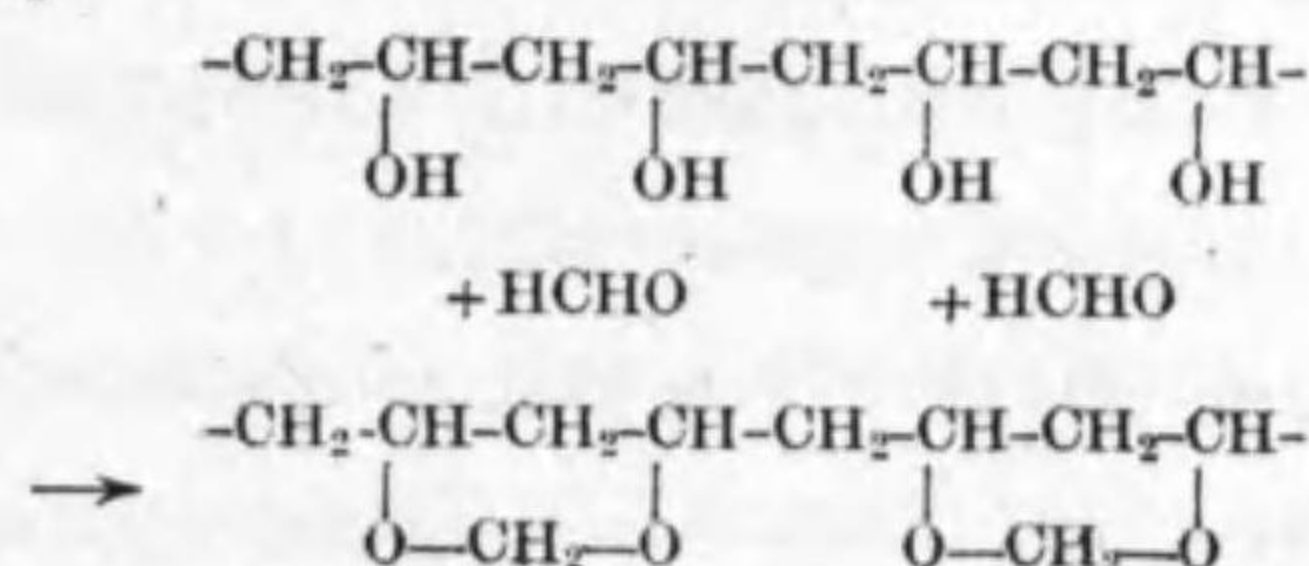
(3) **醋酸・鹽酸ビニル共重合體** 醋酸ビニルと鹽酸ビニルとを共重合せしめると



の如く、兩者の共重合體が出来、兩成分の配合比と重合度とで、種々の性質が現はれるので、各方面への應用が試みられてゐる。米國の可塑物ヴィニライト Vinylite、合成纖維ヴィニオン Vinyon はその例である。

(4) **ビニル・アセタール樹脂** 醋酸ビニル重合體をアルカリ又は酸で加水分解すると、ポリビニル・アルコール $(\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{OH})_x$ が出来る。此物は水溶性で紡絲液に用ひられるが、之を鍍酸、鹽化錫、鹽化アルミニウム等の存在で、フォルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等のアルデヒドで處理すると、アセタール樹脂が出来る。この物は機械的性質が優秀なので、有機ガラス、安全ガラス中間層等に用ひられ、又最近、合成纖維に作られる。尙この場合醋酸基及水酸基の一部を残すことも出来る。

アセタール生成は、フォルムアルデヒド・アセタールを例に取つて示すと次の如くである。



3. 性質及用途

ヴィニル樹脂は一般に無色透明である。比重、屈折率、軟化点等は

	比重 (15°C)	屈折率 (N_D , 20°C)	軟化点 (°C)
醋酸ヴィニル樹脂	1.91	1.466	38
鹽化ヴィニル樹脂	1.4	1.544	—
ヴィニル・ブチラール樹脂	1.11	—	57~58

の如く種類によつて異なる。何れも吸水率は2%内外で、酸、アルカリ、熱には相當に耐へる。併しヴィニル樹脂の特徴は、その熱可塑性と強力な接着性にあると云へる。現にサンドウィッチ・ガラスの中間層として用ひられてゐる。併し軟化点の低い事は用途によつては弱點である。

第6節 スチロール樹脂

1. 總説

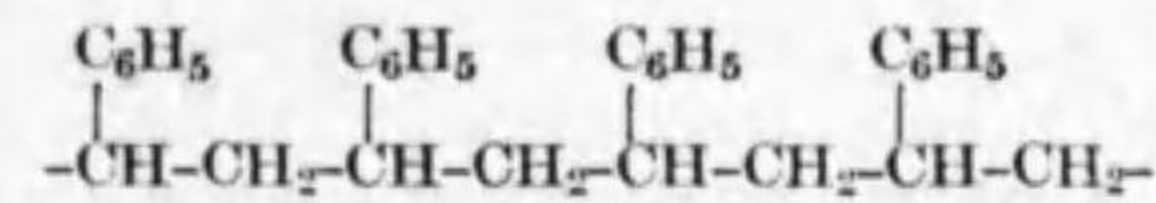
スチロール又はスチレン樹脂は、スチロール又はスチレン又はヴィニル・ベンゾール $C_6H_5 \cdot CH:CH_2$ の重合物である。ヴィニル樹脂と同様に、重合は $-CH:CH_2-$ によつて行はれる。

2. 製造

スチロールは沸点 $140^\circ C$ の液體であるが、次の諸法によつて作られる。
 (1) エチル・ベンゾールを $30^\circ C$ で鹽素化し、 α 及 β ・クロ、エチルベンゾールとし、之を $500 \sim 700^\circ C$ で熱分解する。(2) メチル・フェニル・カルビノール $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ をアルミナ、酸化タングステン等の觸媒の存在で $250 \sim 400^\circ C$ に熱する。(3) エチル・ベンゾール又はイソプロピル・ベンゾ

ールを石灰、苦土等を觸媒とし、不活性ガスの中で、 $500 \sim 800^\circ C$ に熱する。尚エチル・ベンゾールは鹽化アルミニウムの存在で、ベンゾール及エチレンから得られ、メチル・フェニル・カルビノールはベンザルデヒドから作られる。

スチロールは、日光、酸化剤、アルカリ類等により、次の如く重合體ポリスチロールを作る。



この重合作業が、實際に如何に行はれてゐるか、明らかでないが文献の示すところによると、次の諸法がある。(1) スチロールのエチル・ベンゾール溶液をオゾン、ベンゾイル・パーオキサイド等で處理する。(2) スチロールを最初に空気流で處理し、次でオレイン酸アンモニウムで稀薄溶液に乳化し、 $45^\circ C$ で12時間熱する。(3) スチロールのエチル・ベンゾール溶液に有機又は無機の鹽基性化合物を加へ、 $200^\circ C$ で3日間、反流冷却器を附した容器で熱する。

3. 性質及用途

スチロール樹脂即ちポリスチロールは、無色透明で、比重 $1.05 \sim 1.06$ 、屈折率 1.67 、ブリネル硬度 $20 \sim 30$ 、軟化度 $43 \sim 93^\circ C$ 、成型温度 $138 \sim 160^\circ C$ 、抗張強度約 5 kg/cm^2 、強硫酸、強アルカリにより變化がない。併しスチロール樹脂の最も特徴とするところは、吸水率が零に近く、電氣絶縁性が凡ての合成樹脂の中で最も高い事である。従て現在、短波長のラヂオ、テレビジョンのパネルやコイルを作るのに無くてならぬものとされてゐる。スチロール樹脂は、價格が高いので、その應用が限られてゐるが、將來、安價に生産される方法が発見されたら、各方面に應用されるに至るであらう。

第7節 アクリル及メタアクリル酸エステル樹脂

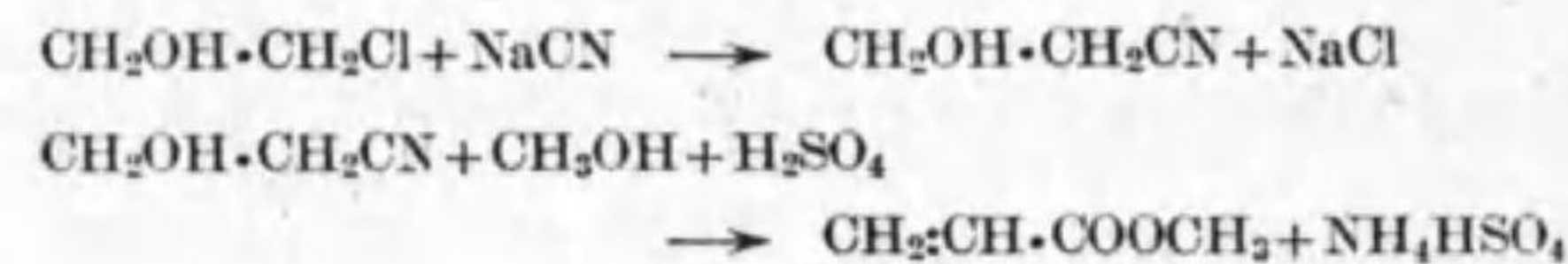
1. 総説

アクリル酸 $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{COOH}$ 及びメタアクリル酸 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ のエステル類の重合体は、極めて最近に發達した合成樹脂である。但しメタアクリル酸は正しく云へば α -メチルアクリル酸であるが、メチルアクリル酸 $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{COOCH}_3$ との混同を避ける爲めにメタアクリル酸と稱してゐる。本樹脂も廣義に解すれば、 $\text{CH}_2=\text{CH}$ -基の重合で出来るもの故に、ヴィニル樹脂の一種と云へる。

2. 製造

アクリル及びメタアクリル樹脂の製造で、最も重要なのは、アクリル酸及びメタアクリル酸エステルの製造である。

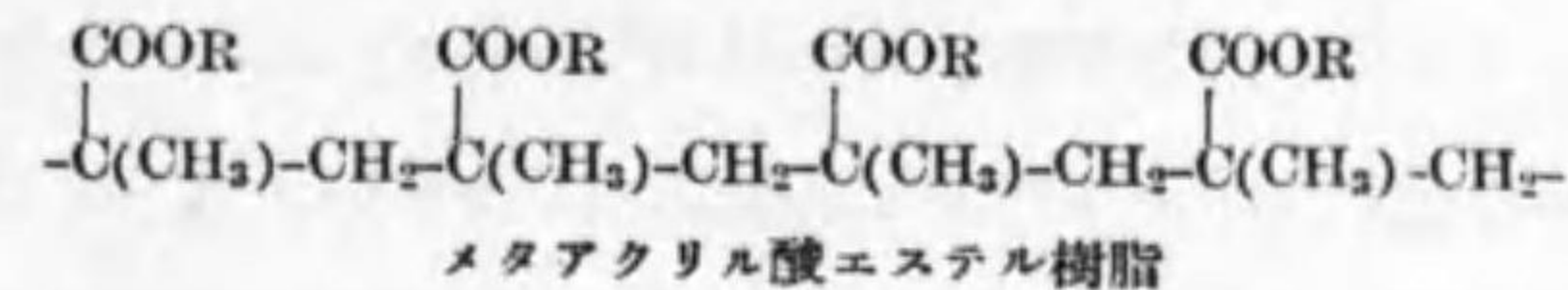
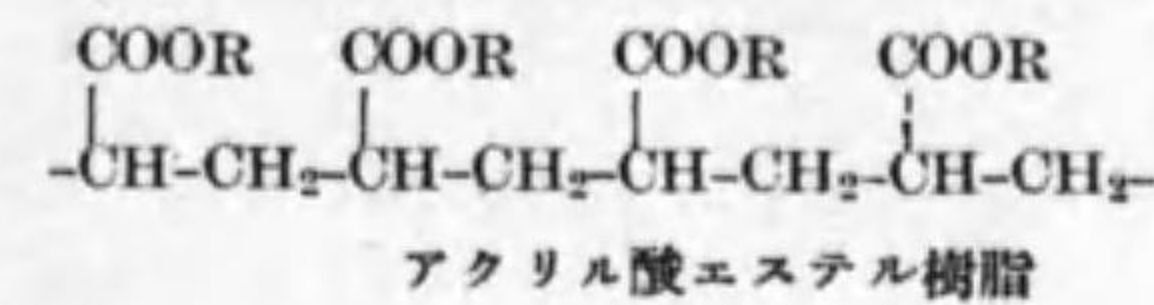
アクリル酸エステルの製造には、種々の方法が考へられるが、本樹脂を工業化した米國のレーム・ハース會社 Röhms & Haas Co. では、エチレン・クロヒドリンを原料とし、次の如く作つてゐる。



但しメチル又はエチル・アルコールエステルの製造にはこれでよいが、高級アルコール・エステルを得るには、アクリル酸を直接にエステル化する。

メタアクリル酸エステルの製造にも諸法があるが、 α -ヒドロキシ・イソブチル酸を三塩化燐又はオキシ塩化燐で処理する方法は有名である。但し α -ヒドロキシ・イソブチル酸はアセトン・シアノヒドリンから得られる。

アクリル酸又はメタアクリル酸エステルの重合は、ベンゾイル・パーオキサイド其他の酸化剤で容易に行はれる。重合体は次の如くである。



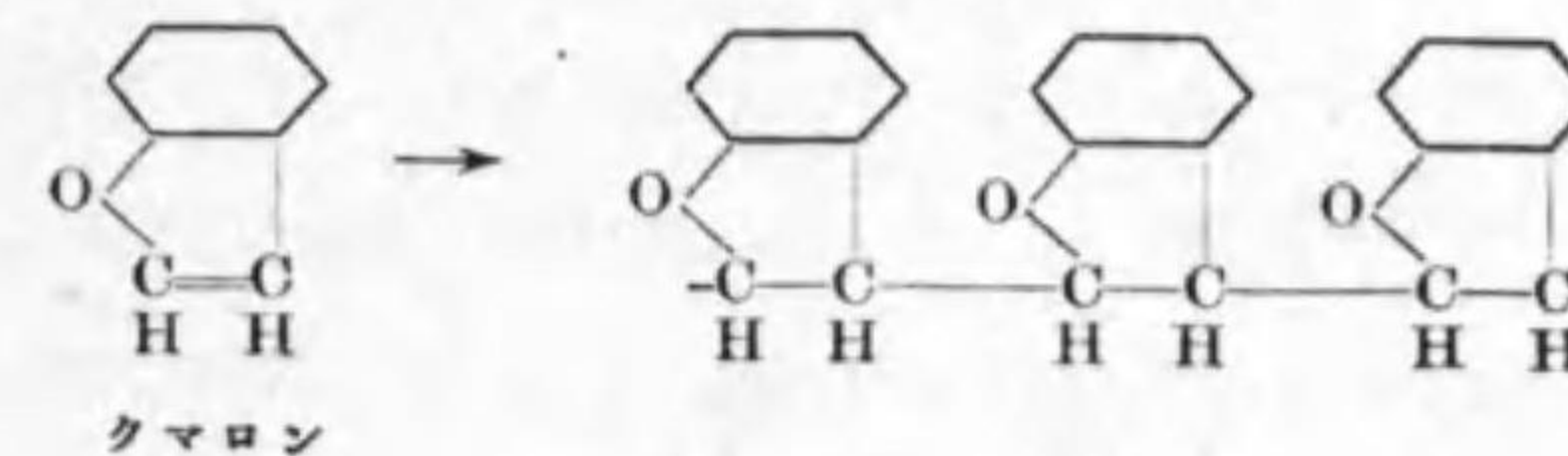
但し $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_7$ 等のアルキル基

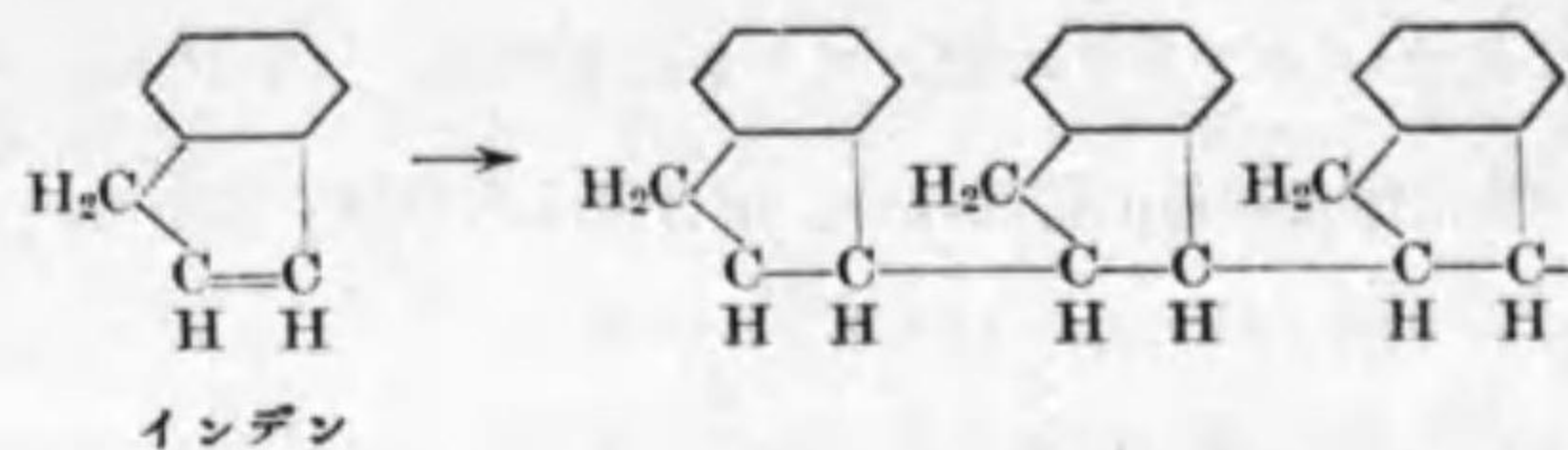
3. 性質

アクリル酸及びメタアクリル酸エステル樹脂は、無色透明で、紫外線を通し、比重約 1.18、屈折率約 1.49、熱可塑性で、吸水率 0~2%、エステル、ケトン等に溶解するが、酸、アルカリには耐へる。メチル・アルコール・エステル重合体は、硬く、強靱で、弾性に富むが、アルコールが高級となると柔かく粘着性を生じ、*n*-ブチル・エステル重合体の如きは常温で手に粘着する。ガラス代用品、安全ガラス中間層、ケーブル被覆材料、人造革製造、織物防水加工等に用ひられるが、飛行機の窓ガラスとして賞用されてゐる。

第8節 クマロン及インデン樹脂

クマロン、インデンは硫酸の存在で夫々重合し、





の如く樹脂を作る。

クマロン、インデンは蒸溜温度 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ のコールタール・ナフサに含まれてゐるが、之を $160\sim 180^{\circ}\text{C}$ で蒸溜し、フェノール、ピリジン等の不純分を除いた溜出物を原料にする。併し一般には蒸溜温度 $150\sim 300^{\circ}\text{C}$ のナフサを冷温で硫酸で処理し、クマロン、インデンを樹脂化し、次で之を蒸溜し、未反応物を蒸溜で除いて作られる。

クマロン、インデン樹脂は、淡褐色で脆い無臭の固体で、熔融點は $150\sim 160^{\circ}\text{C}$ である。油脂、有機溶剤に溶解するので、ワニス、印刷インキ等に用ひられる。

第 57 章 ゴ ム

第 1 節 總 説

ゴム India rubber, Couchouc はゴム樹の分泌物で、南アメリカ、西印度地方では、古くから土人に知られてゐたが、歐洲に紹介されたのは、1750 年頃で、歐洲人が同地方を探検した際に発見したと傳へられてゐる。

併しゴム樹から得たまゝの生ゴムは、暑いと柔らかく、寒いと硬くなり、實用にならない。然るにアメリカのグッドイヤー Charles Goodyear 氏は、1839 年にゴムに硫黄を混合して加熱する時は、今日の加硫ゴムに見るが如き有要な性質が現はれる事を見出し、之を加硫 Vulcanization と稱して工業化するに至つた。爾來ゴム工業は急激な進歩を示したが、1890 年自轉車が、又 1907 年頃自動車が出現するに及び、そのタイヤとして莫大な需要が起り、ゴム工業は一大化学工業として發展するに至つたのである。

他方ゴムの生産を見ると、ゴムを分泌する植物は、赤道を中心とし、南北約 400 km の熱帯地域に野生し、その種類は 100 種以上に及ぶが、その中で現在重要なのは、大戟科 Euphorbiaceae のへべア屬 *Hevea brasiliensis* である。普通にゴム樹と稱へられ、ゴム全産額の 98% を生産する。

、ゴム樹は南米ブラジルのアマゾン流域に野生してゐるが、土人はそのゴム汁を採集し、燻して生ゴムを作り、パラ港から輸出してゐた。野生ゴムをパラ・ゴムと云ふのはこのためである。その量は少なかつたが、自動車出現前には、これで世界の需要を充してゐた。

然るに 1876 年英人ウィッカム Sir Henry Wickham 氏はアマゾン上流を

溯江し、當時ゴム樹の苗及種子の搬出が禁止されてゐたにも拘らず、多大の危険を冒し、種子7萬個を秘かに搬出し、英國に持帰り、キュー植物園に播種し、約2800本の苗木を得たので、之をセイロン、シンガポールに送つて栽培し、更に1881年には、それから得た種子をジャワ、マレイ半島、インド等に播種した。かくしてゴム栽培は非常な勢で廣まり、最近では、耕地はセイロン、馬來(マラッカを含む)、蘭領東印度、英領ボルネオ及びサラワク、英領印度、ビルマ、佛領印度支那、シャム其他に亙り、6462000 エーカーに及び、生ゴムの世界年生産高は100萬トンに達してゐる。野生ゴムは現今では微々たるもので、統計にも入らぬ位である。

楮ゴム工業は他の化学工業と少しくその趣を異にし、生ゴムはその産地の馬來、東印度等では殆ど需要されずに、本邦及び歐米等の文明國に輸出され、其處で初めて加工され需要されるので、産地と需要地とが截然と分れてゐる。従て需給關係が圓滑を缺き、従來、栽培地はとかく生産過剩に陥り、不況に悩まされたのであつた。依て生産地では、昭和9年4月に滞荷の減少と需給の調整とを計る爲めに、國際ゴム協定を結び、生産割當とそれに対する輸出許可率を設け、需給關係の圓滑を計り、その結果ゴム生産地は漸く苦境を脱するを得た。併し最近の事情は異つて來た。

本邦は、未だ不幸にして、ゴム樹栽培の適地を有しないが、南洋方面でゴム栽培に成功してゐる本邦人は少くない。本邦は生ゴムを輸入して、各種ゴム製品の製造を行つてゐるが、その工業は極めて盛大で、ゴム製品の輸出は多額に上つてゐる。

第2節 ゴム液

(1) ゴム樹及採液 ゴム樹を栽培するには、熱帯地方の適地に20~30

呎の距離を置いて正方形に苗木を植付ける。1英反に80~90本植ゑる。次で施肥、除草等を行ひ、5年目に地上3呎の幹圍が16吋となるに及び、採液を初め、30~35年目に經濟的生命が來るので採液を終る。

採液はタッピングと稱し、幹に傷を付け、乳液を流出せしめ、之を函又は壺に受ける。乳液をラテックス Latex と稱する。



圖 57 の 1 新式タッピング法

(2) ラテックス ラテックスは乳白色を呈し、水を分散媒とし、ゴム炭化水素を分散相とするエマルジョンで、その組成%は次の如くである。

	1	2
ゴ ム 分	27.07	35.62
樹 脂 質	1.22	1.65
蛋 白 質	1.47	2.03
灰 分	0.24	0.70
水 分	70.00	60.00

ゴム粒子は大き 0.5~2.0 μ で洋梨状をなし、内部は重合度の低い流動性の炭化水素から成り、外部は同分異性の重合度の高いものから成り、周囲には蛋白質の薄層が吸着されてゐる。分散粒子は凝固に際して重合し、固體ゴムを作ると考へられてゐる。尙ゴム粒子は1/20秒間に約0.63 μ の速度でブラウン運動をなし、0.035Vの界面負電荷を有する。

ゴム粒子が炭化水素のみから成る場合には、相互の親和力がゴム粒子と水との親和力より強いので、ゴム粒子は凝集し易いが、ラテックス中のゴム粒

子は親水性の蛋白質で包まれ、保護されてゐる上に、粒子の負電荷によつて反撥し合ふので凝固せぬ。併しラテックスが腐敗して酸性となると凝固が起る。一般に新鮮なラテックスの PH は 6.0 であるが、之に酸を加へ $\text{PH}=4.8$ となると凝固が徐々に始まり、 $\text{PH}=4.5$ となると凝固が急激に起る。然るに $\text{PH}=3$ となると、ゴム粒子の電荷は陽性に變はりラテックスは凝固せぬ。

ラテックスは自然凝固を起し易いが、アルカリ・メチウムでは安定である。依てラテックスを水で稀釋し、水分 75% とし、その 1 l にアンモニア約 5 g を加へ、保存性を與へたものがある。併し最近には、ラテックスに苛性アルカリ等を加へた上、之を遠心分離法、クリーミング法、蒸發法等で濃縮し、水分 20~30% の糊状とし、更に噴霧乾燥して粉状としたものがある。輸送に便である。之をレヴァーテックス Revertex (Reversible latex) と稱する。又ラテックス或はレヴァーテックスにエマルジョンの状態に、硫黄又は多硫化物を加へ、一定アルカリ度で 140°C に熱するか、又は超促進剤を加へ $10\sim 100^{\circ}\text{C}$ に熱し、加硫したものもある。ラテックスからのものをヴァルテックス Vultex (Vulcanized latex)、レヴァーテックスからのものをレヴァルテックス Revultex と稱する。

ラテックス又はレヴァーテックスは、之に加硫剤を加へ、又ヴァルテックス又はレヴァルテックスはそのまゝで直に利用出来る。之に石膏又は陶器の型を浸漬し、手袋、サック等を作る。

尙ラテックスのゴム粒子は帯電し、一般に負電荷を帯びてゐるので、ラテックス中に電極を入れ、直流を通すと、ゴム粒子は陽極に移動し、電荷を失つて凝固する。併し同時にラテックス中の電解質が、電極上で分解し、ガスを出し、ゴム皮膜を多孔性にするが、之を防ぐには、一般に電極の周圍に多孔質の型を置いて、その型の上にゴムを凝固させる。又酸性にしたラテックス

では、ゴム粒子は陰極上に凝固する。更にアルミニウムと炭素との如き二種の異つた電極を用ふると、交流でもゴム粒子の沈積は起る。尙ラテックスに AlCl_3 を加へ、炭素と亜鉛との電極を用ひ、ラテックス浴を電池にしてゴム粒子を沈積さす事も出来る。電気沈積法は薄い型物の製造に適するが、未だ広く應用されるに至つてゐない。併しその將來は有望と考へられる。

第 3 節 生 ゴ ム

ラテックスから分離採集したゴムを生ゴムと稱し、之にクレープ Crepe とシート Sheet とある。

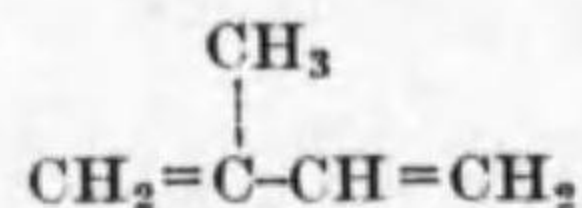
(1) 生ゴムの製造 クレープを作るには、ラテックスを水で稀釋し、ゴム分約 20% とし、その 1 l に $0.7\sim 1.3\text{ g NaHSO}_3$ を 5% 溶液として加へ、酸化酵素の作用を止めると共に變色を防ぎ、次で之に $1\sim 1.3\text{ g CH}_3\text{COOH}$ を 5% 溶液として加へ、凝固するゴム分を壓延機で水洗し、薄板に引き出し、通風のよい室で 10 日間程乾燥する。シートを作るには、前記の如く稀釋したラテックスに醋酸又は蟻酸を加へ、凝固して来るゴム分を壓延し、薄板となし、燻煙室に入れ、薪の煙で $40\sim 50^{\circ}\text{C}$ で 10 日間程乾燥する。シートは重亜硫酸處理及び水洗をしない爲め、非ゴム分が残り、黴が生じ易いので、燻煙で防菌するのである。煙中の石炭酸性化合物で殺菌される。褐色を呈する。尙以上の外にも種々の製法がある。

(2) 生ゴムの性質 生ゴムは本來無色透明質だが、商品となつたものは、黄乃至褐色の半透明體で、比重 $0.913 (15^{\circ}\text{C})$ である。常温では弾性體で、強度 1.42 kg/mm^2 、伸度 600% に達するが、 50°C で可塑性を生じ、 135°C で軟化し、 160°C で粘着性となり、 220°C で熔融する。乾溜すると、イソブレン約 6%、チペンテン約 45%、ヘヴェン約 17%、ポリテルペン約

25%を生ずる。

生ゴムは空気、オゾンで酸化され、硝酸、硫酸で分解する。ベンゼン、石油、 CS_2 、 CCl_4 、クロ、フォルム等に溶解し、水素、ハローゲンと添加化合物を作る。生ゴムをクロ、フォルムに溶解し、鹽素を吸収させたものは、一例に於て $C_{10}H_{13}Cl_7$ の組成を有するが、デュロブレン Duroprene と云はれ塗料に用ひられる。

生ゴム炭化水素は、元素分析の結果から計算して、 C_5H_8 で示されるが、この C_5H_8 はイソブレンで次の如き構造を有する。



併しゴムは、 $(C_5H_8)_n$ で示さるべきで、イソブレンは重合し、ゴム高級分子を作つてみると考へられる。一説によれば分子は一種の螺旋形をなし、之がゴムの弾性の原因をなすと云はれてゐる。

第4節 加硫ゴム

生ゴムはそのまゝでは應用しにくい、之に硫黄を混合して加熱すると、その性質は一變し、強度は大となり、伸度は小となり、化學藥品、機械的作用等に対する抵抗性大となる。硫黄を結合さす操作を加硫と云ふ。

1. 加硫

(1) 加硫反應 加硫ゴムをアルカリで煮沸すると、機械的に混合してゐると考へられる硫黄は溶解するが、殘部は不溶解に止る。この不溶解の硫黄は、ゴム分子の二重結合炭素に化合してゐるものと考へられる。ゴムに対する結合硫黄の百分比を加硫係数と稱するが、係数の増加と共にゴムの性質

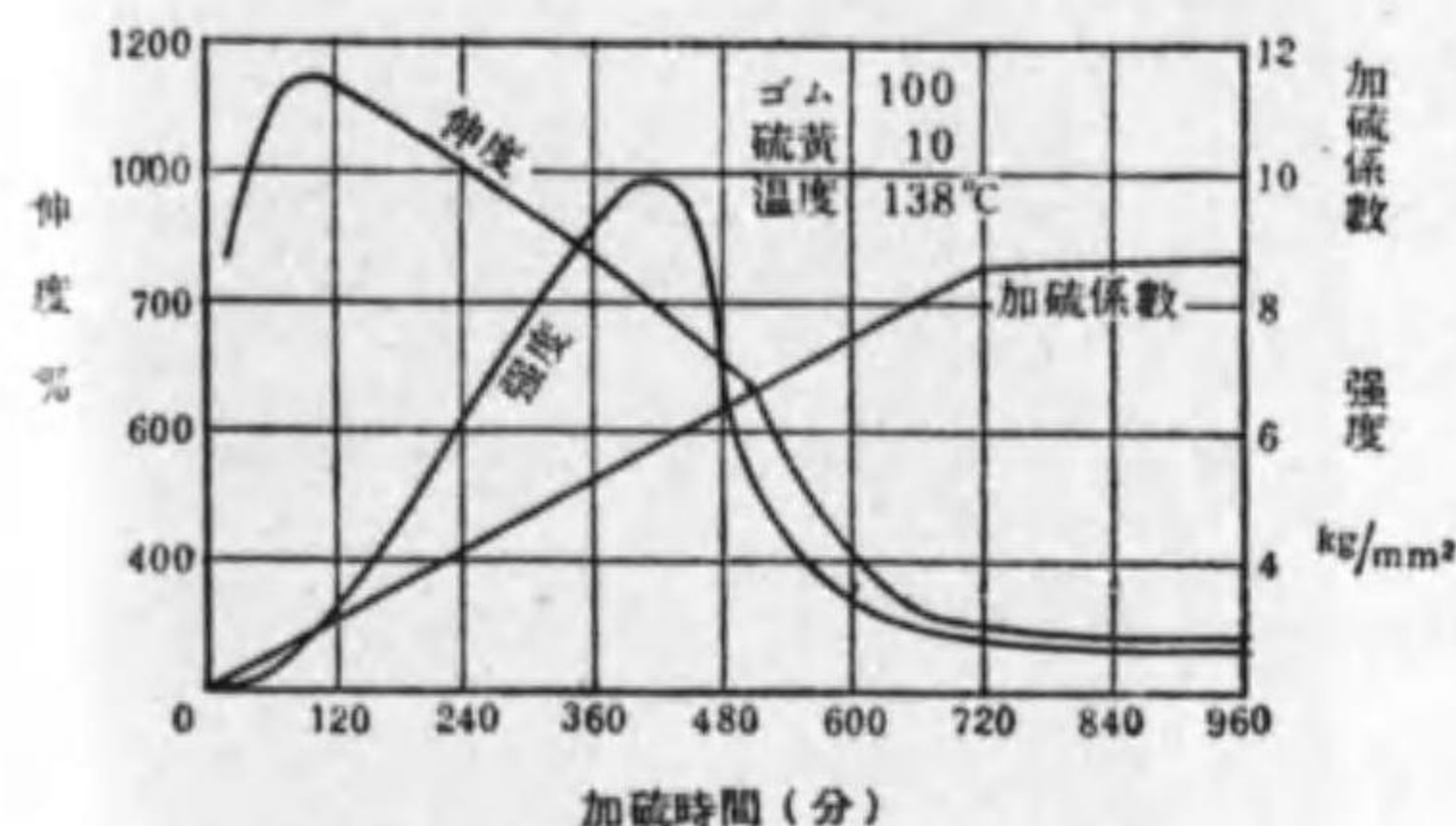


圖 57 の 2 ゴム 加硫 曲線

は著しく變化する。その狀況は圖 57 の 2 に略示する如く、加硫係数の上昇と共に、強度は上昇し、最大に達し、次で減少し、伸度は最初最大となり直に降下する。係数が 15 に達するまでは軟質で弾性は大きい、15 以上となると弾性は減じ、25 以上となると、硬質のエポナイトとなる。

(2) 加硫作業 加硫を行ふには、ゴムと硫黄華とを混合して、熱するのであるが、ゴムと硫黄のみだと、約 $140^{\circ}C$ で 120 分内外を要する。然るに之に加硫促進剤を加へると、低温で短時間で加硫が行はれる。以前には一酸化鉛、煨焼マグネシヤ、消石灰等の無機物が用ひられたが、最近には専ら

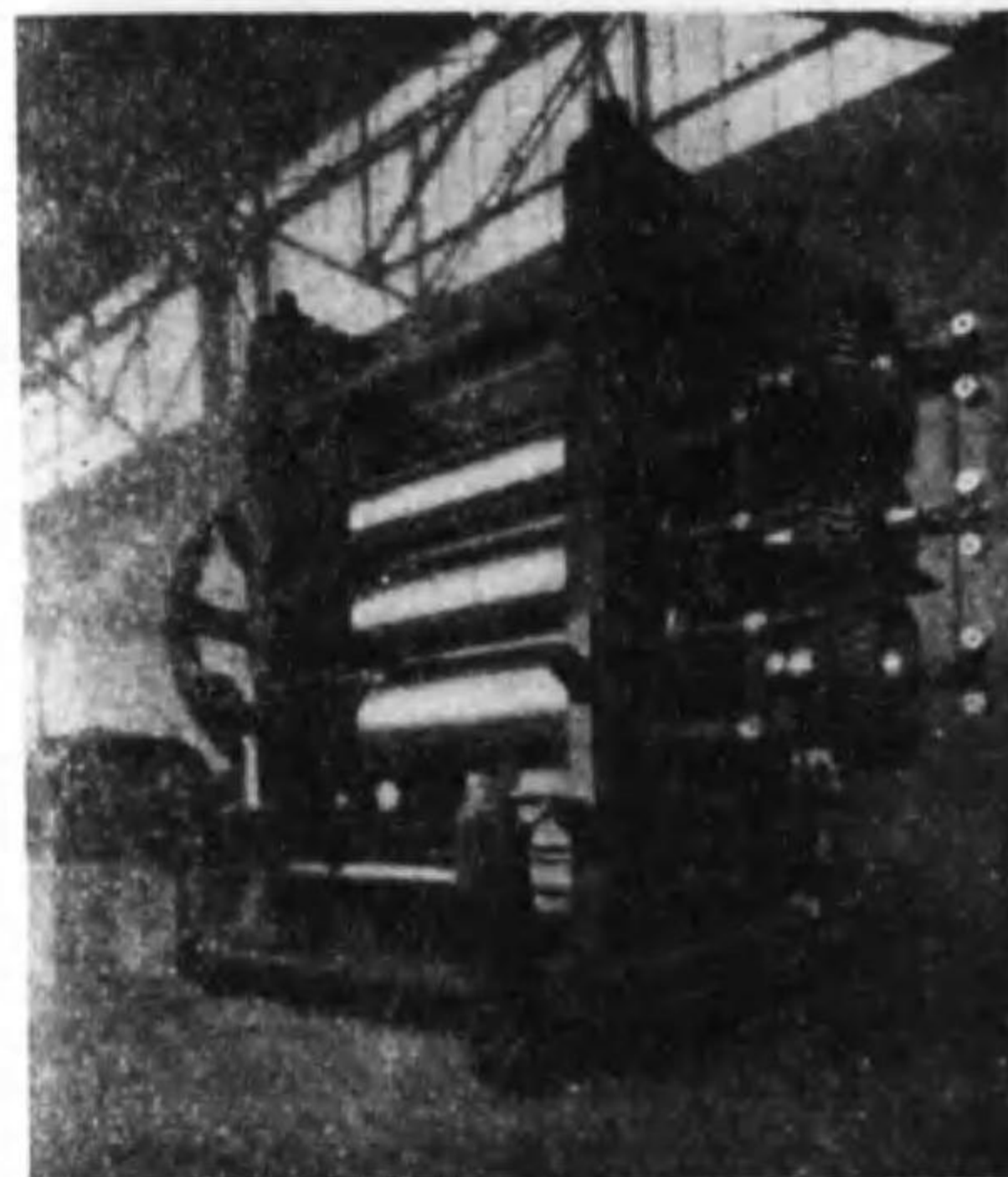


圖 57 の 3 ゴム 壓延機

有機促進剤が用ひられる。之に多数の種類があるが、マーカプト・ベンズチアゾール (Captax) $C_6H_4N:C(S)SH$ 、チフェニル・グニチン (DPG) $(C_6H_5NH)_2C:NH$ 、テトラメチル・チウラム・チサルファイド (Tuads) $(CH_3)_2NSC \cdot S \cdot S \cdot CSN(CH_3)_2$ 、チメチルチチオカルバミン酸亜鉛 (Zimate) $[(CH_3)_2NCS \cdot S]_2Zn$ 等が多く用ひられる。その用量

はゴムの0.1~1.5%で充分で、調合よろしくば加硫は約95°Cで3分間で行はれる。

併し促進剤の外に尙種々の添加物を用ふる。日光に曝されて起る酸化を防ぐ爲に、酸化防止剤として、アルドール・α・ナ

フチルアミン、フェニル・β・ナフチルアミン等を1%内外用ふる。着色剤として、亜鉛華、リトホン、チタン白、炭酸石灰、炭素黒、辨柄、群青其他の顔料を用ふる。ゴムの強靱性を大とし、磨滅を防ぐため補強剤を用ふるが、それには大體着色剤を應用する。更に回収ゴム、フクチス等を増容剤として加へ、又鑛油、植物油、樹脂等を軟化剤として加へる。

加硫作業は比較的簡單で、生ゴムに各配合剤を必要に応じて添加し混合機

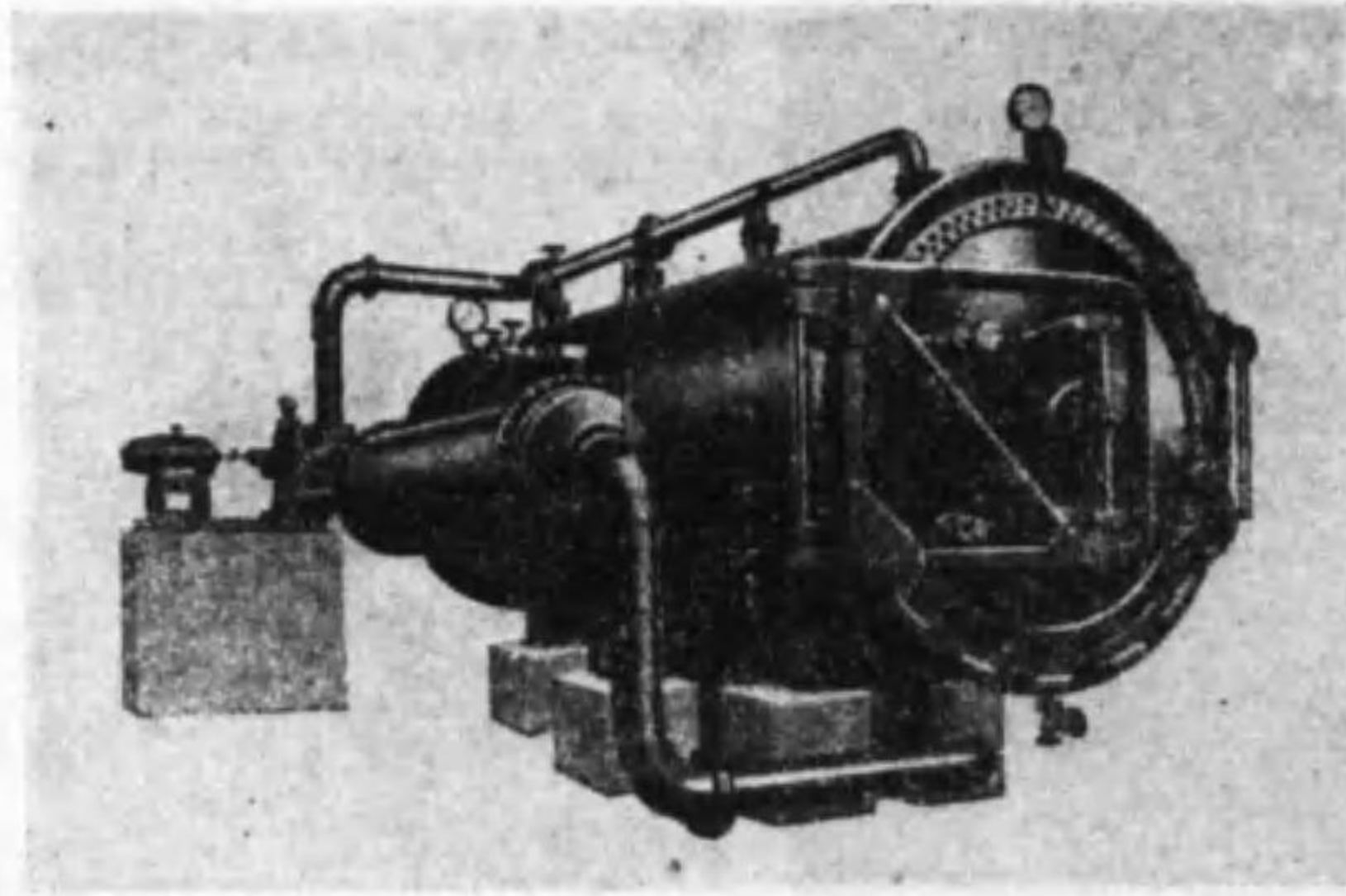


圖 57 の 5 加 硫 機

にて捏加し、壓延機にて板の形とするか又は押出機にて管又は棒の形とする。併し特種の製品には夫々特種の成形を行ふ。而して成形物は之を加硫罐に入れ、密

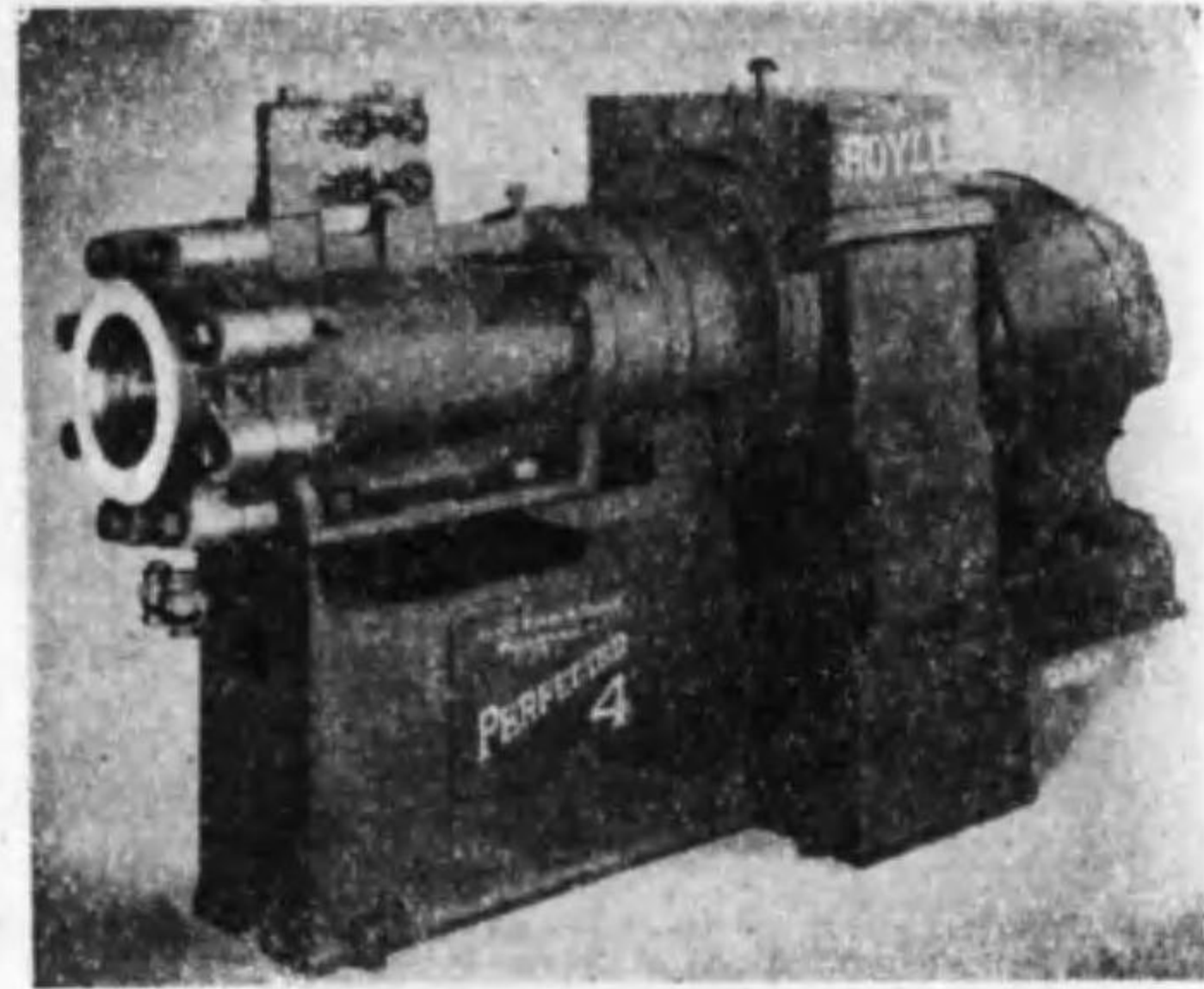


圖 57 の 4 ゴム 押 出 機

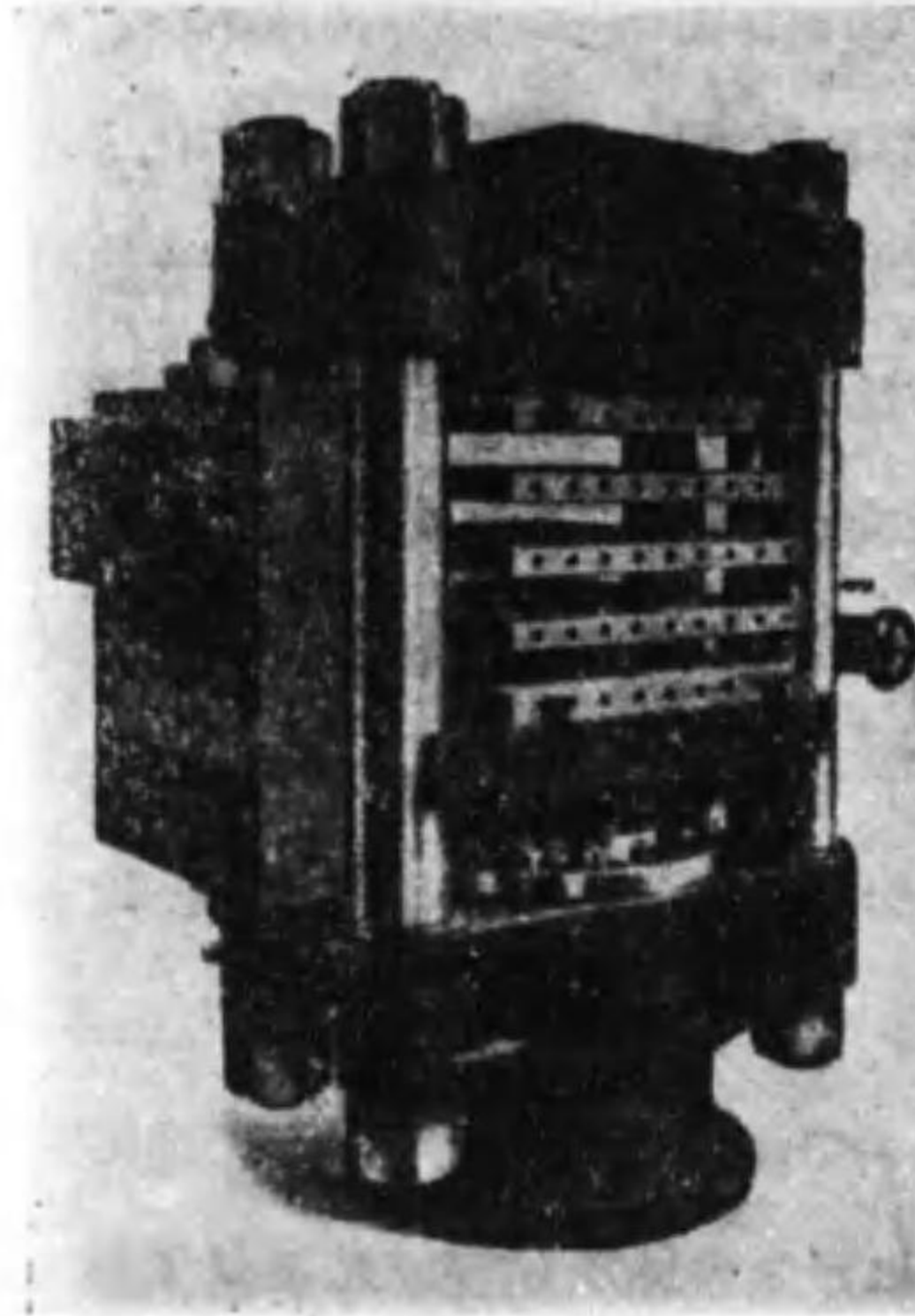


圖 57 の 6 壓 延 加 硫 機

閉し、直接又は間接に蒸氣にて熱し加硫する。併し型に入れて加流する場合、或はパッキング、マット、ベルト等板状のものを加硫する場合には、壓延加硫機を用ふる。

尙冷温加硫法がある。この場合にはゴムを鹽化硫黄液で処理する。ゴム面に液を塗るか、ゴムを液に浸した後、表面にアンモニア・ガスを當てるか、或はアンモニア液を流し鹽酸を中和する。冷温加硫は薄物に用ふるが加硫は不完全に陥り易い。

2. 加硫ゴムの性質

加硫ゴムはゴムと硫黄とからなる純粹のものにあつては、黄褐色半透明であるが、結合硫黄の増加と共に光の吸収を増加し、エポナイトに至つては黒色を呈する。併し薄片とするとエポナイトも淡黄色を呈する。比重は加硫されると大となり、又各種配合剤によつて大となる。一般に0.97~1.7である。加硫ゴムは不溶性で普通の溶剤に溶解しないが、膨潤して容積を増大する。併し高沸點のテトラリン等で數時間熱すると分解して終に溶解する。又加硫ゴムは相當の耐酸及び耐アルカリ性を有し、又鹽素水、弗化珪素、鹽化アンモニア、硫酸銅、鹽化鐵、重クロム酸カリ等の飽和溶液に耐へる。併し注意すべき事は、耐藥品性を大ならしめる爲めには、配合剤として、之等藥品に作用されない物を用ふべきで、炭酸鹽、硫化物、酸化物等は使用せざるを可

とする。更に加硫ゴムは動植物性油脂には相当耐へるが鉱油には耐へない。ガソリン、重油等を吸収して膨潤し、原形を崩壊し、物理的性質を劣化する。この原因はゴム分子が鉱油成分を吸収して膨潤し、その螺旋形分子を展開する爲めだとされてゐるが、耐油性になす爲めにはゼラチン、石鹼等を添加するか、亜鉛華、炭素黒等の補強配合剤を多量に用ふるか、最近發明されたチオコール、エタナイト、デュブレンの如き耐油性混和物を混合するか、又は之等の耐油性物質でゴムを代用する。

加硫ゴムは 100°C 以下なれば大體變化はない。併し温度が上ると粘着性となり、軟質ゴムは 270°C 内外で熔融し 300°C 内外で分解を起す。尙熱と共に空氣、酸素が作用すると酸化が起るので耐熱性は劣化する。低温に對しては -30°C までは耐へるが、 -60°C になると永久的硬直状を呈する。

加硫ゴムは光線、熱其他の作用で酸化し、分子の解重合を起すが、之を老化と云ふ。老化が起ると抗張強度低下し、次で軟化したり龜裂を起したりして最後に粉末となり消失する。老化を防止する爲めに、多數の防止劑が發明されてゐるが、未だ絶対に防止し得るものなく、老化速度を遅むるに過ぎない。

尙加硫ゴムは伸長により容積を膨脹し、比重を減少する。又急激に引き延ばすと、 $260\sim 270\%$ の伸長で發熱し、放つと吸熱し、ジュール熱効果を示す。ゴム分子構造の特異性に原因する現象である。更にゴムは伸長を繰り返すと、復歸力が減少し、一定荷重による伸びが増加し、遂に伸び切りになる。之を疲労性と稱する。

加硫ゴムの電氣的性質は加硫係數によつて異なるが、生ゴム 93.5% 、硫黄 6.5% 配合のものは、小川若三郎氏によると、誘電率 2.88 (1000 サイクル) 絶縁耐力 $24,200$ V/mm (2 mm 板) 絶縁抵抗 2.6×10^{15} オーム/cm である。

第 5 節 ゴムの應用及用途

ゴムはタイヤ、ホース、チューブ、栓、パッキング、ベルト、ロール、内張敷物、履物、玩具、ゴム糸、スポンジ、電氣絶縁材料等廣汎に互つて應用されてゐるが、本章では工業上重要なものに就て略説する。

(1) 動力傳導用ゴムベルト 動力傳導用ゴムベルトを作るには、厚地の綿布の両面に、カレンダーロールを用ひてゴム糊を塗布浸潤せしめ、折り疊んで所要の厚さとし、張目にゴムテープを貼つて加硫する。ゴム糊の組成には種々あるが、一例ではスモーク・シート 100 、炭酸マグネシウム $7\sim 35$ 、亜鉛華 $5\sim 40$ 、炭素黒 $0\sim 13$ 、ステアリン酸 1 、パイン・タール $3\sim 5$ 、硫黄 4 、マーカプト・ベンゾチアゾール 1 を混合したものから成る。

加硫は作業壓 15 kg/cm²、蒸氣壓 $3.2\sim 3.9$ kg/cm² で、 $20\sim 40$ 分間壓搾して行ふ。

(2) ホース ホースの用途は廣汎であつて、その種類も極めて多い。併しガソリンを輸送するもの、酸やアルカリ液を扱ふものは夫々の藥品に耐へ又アセチレン、酸素等を通すものは、夫々の作用に耐へた上、相當の壓力にも耐へ、更に高温高壓の水蒸氣を通すものは耐熱性たるを要する。従てゴム配合法、加硫法及び管壁の構造に種々と考案を必要とする。併し製作上から見ると、サクシオン式、布巻式、編掛式の三種がある。

サクシオン式ホースには二種ある。第一は露線式と稱し、心棒の上に丸鐵線又は平鐵線を螺旋形に巻き付け、その上に糊引した數層の布とカレンダーで壓延したゴムシートとを交互に貼り付け、心棒を回轉しながら、布テープで固く締め付け、更に綿紐で括り、外面に波形蛇腹を付け、加硫し、心棒を抜いて作られる。屈撓性に富むが、ホースの内面に鐵線が出てゐるので、鐵

を腐蝕する液には用ひられない。第二は包線式と稱し、内面に平滑なゴム層を置き、鐵線を布又はゴム層の内部に包んだもので、外部が平滑のものと蛇腹のものとのある。相當の内壓力に耐へる。

布巻ホースは押出機で押出したゴムチューブを心棒に嵌め込むか、又は截斷したゴムシートを貼り合はせて心棒の上に被せ、之にゴム糊を引いた布を巻き付け、更にゴムを被せ、その上に、水に浸したテープを捲き付け、壓力を加へたまゝ蒸し上げて作られる。編掛ホースは布の代りに絲を編み付けたものである。屈撓性に富み高壓に耐へる。

(3) **ゴムロール** ゴムロールには種類が多い。洗濯機に付いてるリンガーと稱する小形の絞りロール、印刷ロール、染色用ロールから製紙工業で用ふる數トンの大形ロールに至るまで多種多様である。

ゴムロールは主として鑄鐵を軸心とする。その面に適當なV型螺子状の溝と、數個の縦溝とを附する。軸心の上に硬質ゴムセメントを二回以上塗布し更に空氣排除の道を作る爲めに數條の綿絲を面の長さに添ふて並べ、硬質ゴム層で絲を鐵心上に被覆し、次に半硬質ゴム層を捲き、ゴムの被覆が所要の厚さとならば、水で濡らした布で巻き、更にテープで螺旋状に締め、その上を更にワイヤー・ロープで捲き締め、加硫罐に入れ、鐵心を回轉しつつ加硫し、冷却した後にテープ等を取り去り、次で表面を研磨し、所要の直径に仕上げる。

(4) **ゴムライニング** 耐藥品性、耐熱性等を與へたゴムは腐蝕性の藥品を取扱ふ容器、パイプ、バルブ等の内張に適する。従來はエポナイトをこの目的に使用した。エポナイトは鐵、其他金屬との密着もよく、耐蝕性も高く、強度も大きい、比較的磨耗し易く、且つその膨脹係数が金屬より數倍大きいので、溫度の激變によつて龜裂を生じ易く、更に細孔を生じ、その爲

め金屬を犯す事がある。依て最近には軟質ゴムを貼り付ける研究が盛となり既に實際に行はれてゐる。更に尙軟質ゴムの中間にエポナイトを挟入した内張も試みられてゐる。グッドリッチ會社では鹽酸輸送用タンクを作つてゐる。

(5) **電線電纜被覆用ゴム** 電線電纜を絶縁材料で被覆する場合の材料には、纖維質材料、樹脂質材料等種々あるが、ゴムが最も適當してゐる。ゴムの配合には、スモークド・シート、ペール・クレープ等を用ひ、硫黃の量を出來るだけ少なくし、タルク、チョーク、粘土、リトホン、炭素黒等を混じ、促進劑を加へる。ゴムは 30~60%、硫黃は 1~3% とする。被覆を行ふには、配合ゴムを壓延して 0.5~0.8 mm の板とし、之をリボン状に切り、心線を挟んで加硫する方法、ゴムリボンを心線に捲き付けて加硫する方法、心線をゴムの心となるやうに押し出して加硫する方法等がある。

(6) **タイヤ** 自動車、自轉車、飛行機等の車輪に使用するタイヤには内空の空氣タイヤ Pneumatic tyre と、然らざるもの即ち Solid tyre とある。一般に使用されるものは、内空の空氣タイヤであつて、ソリッド・タイヤ

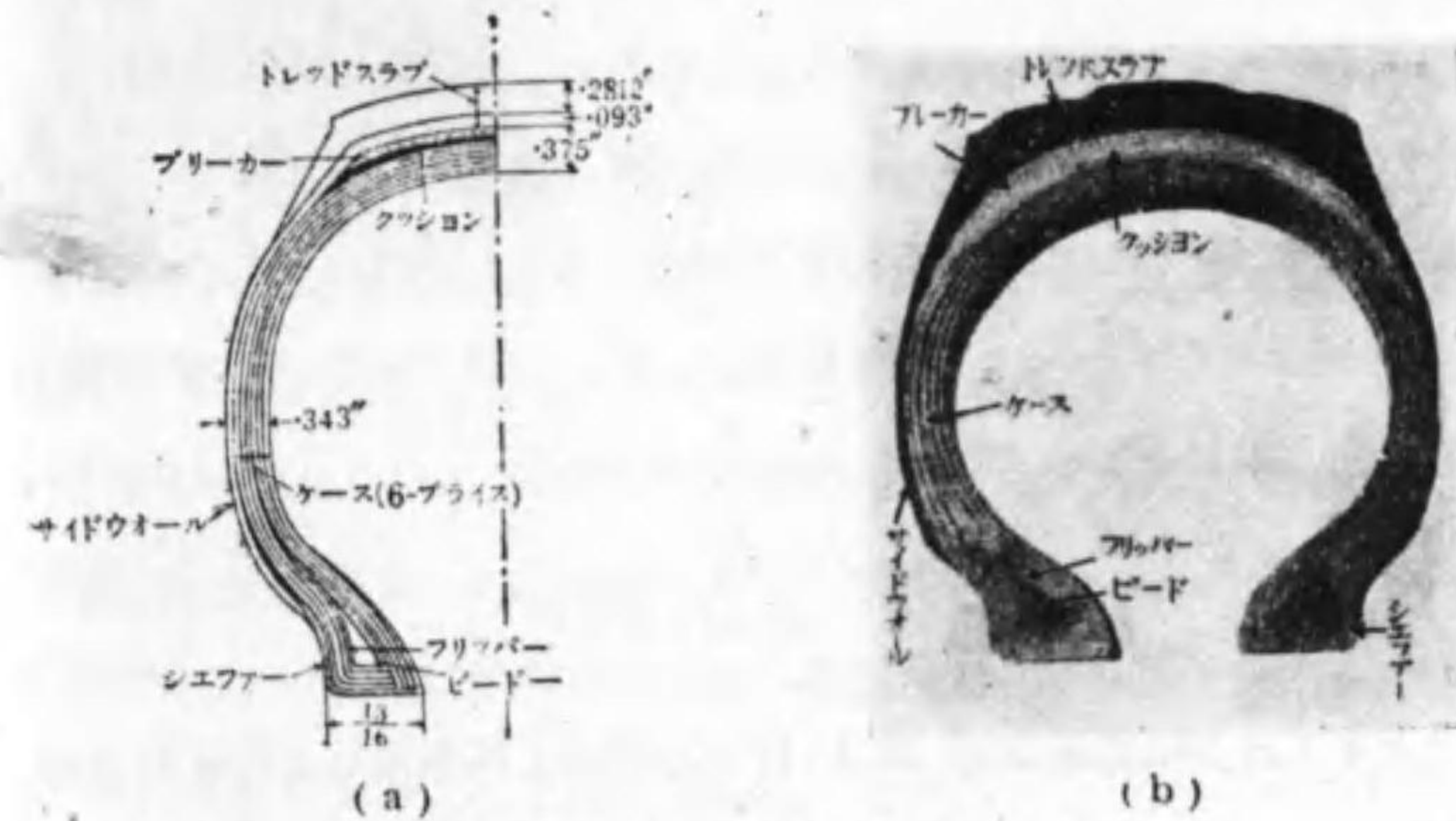


圖 57 の 7 空氣タイヤ横断面