

合成繊維用染料の研究 V

トリアジン環を有する分散性染料の合成について

遠藤恒久*・片桐勝司**・会田源作*

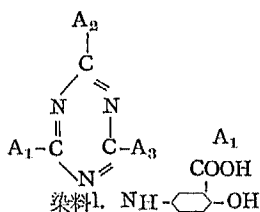
Tsunehisa ENDO, Katsuji KATAGIRI, and Gensaku AIDA: Studies on the Dyestuffs of the Synthetic Fibers. (V). A Synthesis of the Dispersed Dyestuffs of Triazine Ring.

(1955年12月10日受理)

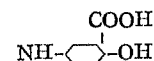
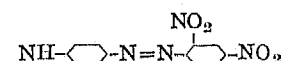
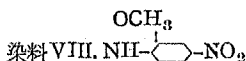
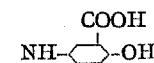
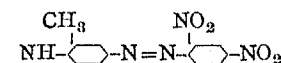
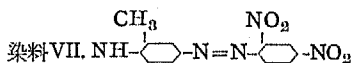
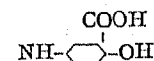
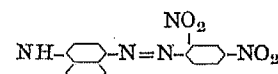
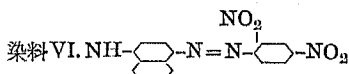
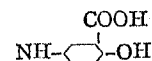
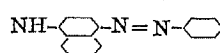
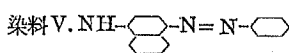
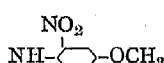
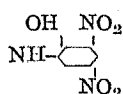
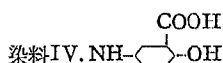
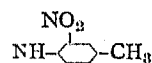
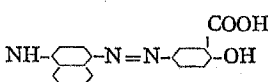
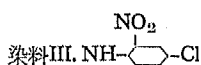
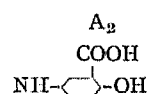
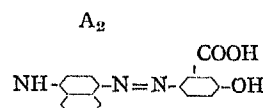
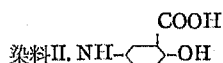
緒 言

前報¹⁾にてトリアジン環を有し水溶性の少いCOOH基1ヶのスルホン酸基を有する染料のピニロンに対し直

接性あることを報告したが、一般にピニロンは分散性染料により染色され易いのでスルホン酸基を有しない次の如き染料8種を合成し染色性をしらべた。



A₁, A₂, A₃はトリアジン環の置換基を示す。



実 験

塩化シアヌルの3個の塩素原子は反応性に富みそのうち1個は0°C附近で、他の1個は40°C附近で残りの1個

は90°C附近で、容易にアミン、アルコール等の活性水素と反応する²⁾。原料の塩化シアヌルは日曹化工提供のものを用いクロロフォルムで再結晶した。融点146°C、
 (1) 染料Iの合成: (a)塩化シアヌル1.5g (1/120モル)をベンゼール50ccに溶解し、攪拌しつつ、これに2.55g (1/60モル)のp-アミノサルチル酸を加える。40°

* 信州大学繊維学部 繊維化学色染学研究室
 ** 大同染工株式会社

Cに保ちつゝ1時間半攪拌を続ける。その間弱酸性(pH約6.5)コンゴレッド中性になる様に炭酸ソーダで調節する終了後ベンゾールを分離する。

(b) p-アミノサルチル酸 1.3g (1/120モル), 無水炭酸ソーダ0.5gを水16ccに溶解し, 攪拌しながら33%塩酸3.4gを加えて氷で冷却する。別に亜硝酸ソーダ0.55gを水3ccに溶解し, 冷却し前者に加えて攪拌すると, 澄明液から更に不溶性結晶質のジアゾニウム塩を得る。 α -ナフチルアミン1.2g (1/120モル)に濃塩酸1g, 熱湯16ccを加えて溶解し, 氷で冷却する。これに前記のジアゾニウム塩を注入5°Cを越えぬ様にながら攪拌を3時間続ける。無水炭酸ソーダ0.4gを加えて中和し, 而も弱酸性に保ち, 一夜放置後, 水浴で50°Cとし, 濃塩酸0.9gを加えて酸性にし, 処置後モノアゾ化合物の針状結晶を得る。

(c) (b)で得たモノアゾ化合物を(a)に注入し, 90°Cにて, 3時間攪拌を続ける。その間コンゴレッド中性に保つ。塩析し, 濾過水洗, 乾燥して黒色の粉末染料を得た。

(2) 染料IIの合成: (a) 塩化シアヌル9.2g (1/20モル)をベンゾール200ccに溶解, p-アミノサルチル酸7.6g (1/20モル)を加えて0°C附近にて攪拌を2時間半続ける。その間コンゴレッド中性に保つ, ベンゾールを分離し, 水洗乾燥する。

(b) (a)の製品3g (1/100モル)を水50ccに分散させ, これにEast Red GI Base 1.5g (1/100モル)をアルコール40ccに溶解したものを約1時間かけて滴下する。その間40°Cにて攪拌を行い, 滴下終了後, 更に1時間半攪拌を続ける。炭酸ソーダでpHを約6.5に調節する。

(c) 更にMitsui Red 3 GL Base 1.7g (1/100モル)をアルコール40ccに溶解, 90°C附近にて(b)と同様に反応せしめる。塩析, 濾過, 製品を素焼板にて乾燥し橙色の粉末染料を得た。

(3) 染料IIIの合成: (a) 塩化シアヌル1.83g (1/100モル)をアセトン10ccに溶解, 水100ccを加え, これにEast Red GI Base 1.5g (1/100モル)をアルコール40ccに溶解, 約1時間かけて滴下する。その間0°C附近で弱酸性に保ち攪拌する。滴下終了後, なお2時間攪拌を続ける。

(b) Mitsui Red 3 GL Base 1.7g (1/100モル)をアルコール40ccに溶解し40°C附近にて同様反応せしめる。

(c) (1)の(b)にて合成せるモノアゾ化合物(1/100モル)を徐々に加え, 90°C附近で反応せしめる。コンゴレッド中性弱酸性に保ちつゝ2時間攪拌を続ける。放冷,

濾過, 乾燥して茶褐色の粉末染料を得た。

(4) 染料IVの合成: (a) (2)の(a)の製品を1.5g (1/200モル)とり, 水50ccに分散させ, これにピクラミン酸1g (1/200モル)をアルコール70ccに溶解, 40°C附近にて攪拌, 弱酸性, コンゴレッド中性に保ちつゝ約1時間かけて滴下する。滴下後2時間攪拌する。

(b) Fast Bordeaux GP Base 0.84g (1/200モル)を熱湯に溶解, 90°C附近にて攪拌, 弱酸性, コンゴレッド中性に保ちつゝ約1時間かけて滴下する。滴下後2時間攪拌を続ける。放冷, 濾過乾燥して赤褐色の粉末染料を得た。

(5) 染料Vの合成: (a) アニリン1.86g (1/50モル)に濃塩酸5.4gを加え, 水18ccに溶解氷で冷却し之に亜硝酸ソーダ1.4gを冷水7ccに溶解したものを注入しつゝ攪拌しジアゾ化する。 α -ナフチルアミン2.86g (1/50モル)に濃塩酸2.4gを加え温湯40ccにとかし, 冷却し, 冷時に於て前記のジアゾニウム塩を注入して30分間攪拌してモノアゾ化合物を合成する。

(b) (2)の(a)の製品を3g (1/100モル)とり, 水に分散させ(a)にて得たモノアゾ化合物をアルコール100ccに溶解し, 約1時間かけて滴下する。その間90°C附近に保ち, 炭酸ソーダでコンゴレッド中性となる様にpHを調節しつゝ攪拌する。滴下終了後, 更にpHを調節しつゝ3時間攪拌を続ける。濾過, 水洗, 乾燥して茶褐色の粉末染料を得た。

(6) 染料VIの合成: (a) 2,4-ジニトロアニリンをジアゾ化する為, 80gの濃硫酸を外部より氷冷し, これに充分に乾燥粉砕した6.9gの純亜硝酸ソーダを10°C以下で徐々に加える。加え終つたら10分攪拌する。氷冷を水冷に代え内温が外温に等しくなつたら全く徐々に亜硝酸ソーダが完全に溶解するまで70°Cに熱し後, 20°Cに冷却する。これに0.1モルの粉砕したアミノ化合物を常温で徐々に加える。水で稀釈した試験液が僅かに亜硝酸の反応を呈するまで攪拌を続け, その後240gの氷の中に注入し, 不溶物を濾過しジアゾニウム塩を合成する。次に α -ナフチルアミン14.3g (1/10モル)に濃塩酸12gを加え, 温湯200ccに溶解させ, 酢酸ソーダを加えて過剰の塩酸を中和し, 酢酸酸性に於て冷時上のジアゾニウム塩を加えてカップルせしめてモノアゾ化合物を生成せしめ濾過, 乾燥する。

(b) (2)の(a)の製品を0.75g (1/400モル)とり, 水に分散させ(a)にて得たモノアゾ化合物1.7g (1/200モル)を50ccのアセトンに溶解して加え, 90°C附近にてコンゴレ

レッド中性に保ちつゝ3時間攪拌を続ける。放冷、濾過乾燥して黒色の粉末状染料を得た。

(7) 染料 VII の合成：(a) (6)の(a)の如くして2,4-ジニトロアニリンをジアゾ化し、0-トルイジンとカップルさせる。濾過、乾燥させる。

(b) (2)の(a)の製品 0.5g (1/600モル) を水に分散させ(a)のモノアゾ化合物1g (1/300モル) をアルコール 40cc に溶解し約1時間かけて滴下、90°C附近にて、コンゴレッド中性に保ちつゝ攪拌する。滴下終了後、更に2時間攪拌を続ける。濾過、水洗、乾燥して茶色の粉末状染料を得た。

(8) 染料 VIII の合成：(a) (2)の a の製品を1.5g (1/200モル)とり、水に分散させ、これに Fast Red B Base 0.8g (1/200モル) をアルコールに溶解、徐々に滴下40°C附近にてコンゴレッド中性に於て反応させる。滴下後2時間攪拌を続ける。

(b) (6)の(a)の製品1.7g (1/200モル) をアルコール 50cc に溶解し、約1時間かけて滴下、攪拌する。その間90°C

コンゴレッド中性に保つ。滴下終了後、2時間攪拌を続ける。濾過、乾燥して黒青色の粉末状染料を得た。

染色堅牢度試験

染色法：被染物としてビニロン、アセテート、木綿を用い染料は糸重量に対し3%、石鹼1%、硫酸ソーダ20%液量20倍にして冷温より浸漬し60~70°Cに於て60分操作し染料を吸収させて水洗する。

洗濯堅牢度：1%石鹼液30倍に浸漬し、70°Cに於て15分処理した時の色の脱落程度を検査した。

日光堅牢度：アクメ褪色試験器にて3時間かけた時の褪色の程度、

- 等級 A……絶対的に良し、
 B……相当に良し、
 C……普通、
 D……やや悪い、
 E……著しく悪い

上の如く區別した。

試験結果

染料の種類	染料 I	染料 II	染料 III	染料 IV	染料 V	染料 VI	染料 VII	染料 VIII
色相	茶褐色	黄色	黄橙色	橙色	煉瓦色	淡青色	黄赤色	黄緑色
染着性	B	A	B	C	A	A	B	B
洗濯堅牢度	C	C	C	C	C	B	B	C
日光堅牢度	C	B	C	C	B	D~E	C	D~E

ビニロン、アセテートは同じ程度に染色され木綿には殆んど染着しない。

総括

トリアジン環を有しスルホン酸基を有しないでビニロンに対し染色性に大して影響のないサルチル酸基を1ヶ乃至2ヶ有する染料で分子量が550~866程度のもの8種合成して染色性を験したる処共にビニロンに対し直接性あつて木綿は殆んど染色しないことを発見した。

本実験を行うに当り塩化シアヌルを提供して戴いた日曹化工株式会社様に厚く謝意を表す。尙本研究の一部は昭和29年度文部省科学研究助成金によつたものであることを併記し当局に対して深謝の意を表す。

文献

- (1) 遠藤恒久・石坂利暢・会田源作：信大繊維報，4，(1954)
- (2) THURSTON L. T.・DUDLEY J. R. & KAISER D. W. : J. Am. Chem. Soc. : 73, 2981 (1951)

Summary

We synthesized the dyestuffs which have the triazine ring and one or two salicylic acid groups in spite of a sulfonic group. It was found that these dyestuffs have substantivity to vinylon when dyeing vinylon with it.

(Laboratory of Dyeing chemistry, Faculty of Textile and Sericulture, Shinshu University.)