

P-tert.-ブチルフェノールを有するベンジデン系直接染料に就いて

遠藤恒久*・池内鼎**

Tsunehisa ENDO, Kanae IKENOHI : Studies on the Benzidine Direct Dyestuffs containing P-tert.-Butylphenol

(1956年10月1日受理)

緒言

ビニロンは熱処理によつて分子の配列度を高めたポリビニールアルコール繊維にホルマリンを作用せしめて部分ホルマール化を行い、水に不溶性にした繊維である。従つてビニロンは原料のポリビニールアルコールに比し大部疎水性であり、この疎水性はホルマール化の程度の大なる程大となるわけである。ホルマール化度と繊維の極性を判定する手段として用いられる無機性/有機性の関係は下表の如くである。然し市販されているビニロンは種々の機械的性質と染色的性質との両方からの要求により一応ホルマール化度は35~40モル%である。

アセタール化度	0%	20%	40%	60%	80%	100%
無機性/有機性	2.5	2.0	1.5	1.0	0.8	0.5

市販のビニロンは無機性/有機性の値はアセテートの値²⁾と近似して居つてビニロンの染色性はアセテートのそれと類似しているが、一方残存する水酸基が60~65%である点から考えれば直接染料による染色もある程度期待され得る。

直接染料のビニロンへの染色性に関して数多くの研究が行われて居り、三井、近藤両氏³⁾は先ず各部属染料を数多く試験して結論として繊維と染料の化学構造との関係が極めて重要である事を力説した。山本、増尾両氏⁴⁾は一定の染色条件による染色性と化学構造との関聯性を極めて詳細に検討した結果スルホン基の増加に従い染着性は減少し、スルホン基が一方のアゾ成分にのみ存在する場合は一般に染着性が良好であると結論した。吉武氏⁵⁾は同じ長さの共軛二重結合を有する直接染料の置換基が染着性に及ぼす影響について親水性基が導入される程直接性は減少し、疎水性基の導入は直接性を増加させると言つている。スルホン基は水に非常に親和性があり染料と強く水合せ染着を妨げる。しかし水溶性の直接染料を作るにはスルホン基又カルボキシル基の如き親水性基の導入は必須の条件である。しかし若し一方の

端に疎水性の大きい基を入れ他の端にスルホン基又はカルボキシル基を導入するなら前者がビニロンに対して大きな親和性を有し、後者は親水性を大ならしめる結果水溶性であつて且ビニロンへの染着性良好なる染料が期待される。そこで疎水性を考へ p-tert.-ブチルフェノールを一方のカップリング成分として他方にH酸、J酸、サルチル酸をカップリングしたベンジデン系の染料を合成しそのビニロンに対する染色性を調べた。

実験

1. p-tert.-ブチルフェノールの合成

tert.-ブチルアルコールより tert.-ブチルクロライドに⁶⁾のフェノールにフリーデル・クラフト反応により p-tert.-ブチルフェノールを合成した⁷⁾。融点98°C

2. 合成した染料は下表の如く11種である

No.1 0-ジアニシジン 1.7g (1/150モル) を濃塩酸(比重1.17)1.6cc と水14cc 中に加熱溶解し70°Cを越さない様にし後5°C以下に保ち塩酸1.6cc を添加し亜硝酸ソーダ1g を5cc の氷水中に溶解したものを一度に加えてテトラゾ化する。H酸 2.5g を炭酸ソーダ2g と水30cc に加熱溶解させ放冷後5°C以下に保ち、これに酢酸を加えて酸性にし上記のテトラゾ溶液を注入して4時間を要してカップリングせしめ後炭酸ソーダ溶液を加えてアルカリ性とし、更に之に p-tert.-ブチルフェノール1g と苛性ソーダ0.3g を氷水30cc に溶解した溶液を加えて完全にカップリングさせ後染料溶液を80°Cで1時間加熱し後酢酸を加えて中和する。次に食塩を添加して塩析し析出せる染料の沈澱を吸引濾過し乾燥する。収量3g

No.2 (1)アリン 0.7g を常法によりデアゾ化し、H酸 2.5g と結晶炭酸ソーダ2g を水30cc に加熱溶解せしめ冷却し5°C以下にし、酢酸を加えて酸性にし、上記のデアゾ溶液を注入してカップリングせしめ後80°Cで1時間加熱後冷却し、更に炭酸ソーダ溶液を加えてアルカリ性にする。

(2) 0-デアニシジン 1.7g を No. 1 と同様にテトラゾ化し、後炭酸ソーダ溶液を加えてアルカリ性にする。p-tert.-ブチルフェノール1g 苛性ソーダ0.3g を氷水30

* 信州大学繊維学部 繊維化学染色学研究室

** 帝国人絹株式会社

構 造 式			
<p>No. 1</p>	<p>CH₃基 3 OCH₃基 2 NH₂基 1 OH 基 2 スルフォン基 2 カルボキシル基— 無機性/有機性1.5 分子量 779</p>	<p>No. 7</p>	<p>CH₃基 5 OCH₃基 — NH₂基 1 OH 基 2 スルフォン基 1 カルボキシル基— 無機性/有機性1.2 分子量 644</p>
<p>No. 2</p>	<p>CH₃基 3 OCH₃基 2 NH₂基 1 OH 基 2 スルフォン基 2 カルボキシル基— 無機性/有機性1.3 分子量 878</p>	<p>No. 8</p>	<p>CH₃基 5 OCH₃基 — NH₂基 1 OH 基 2 スルフォン基 1 カルボキシル基— 無機性/有機性0.9 分子量 746</p>
<p>No. 3</p>	<p>CH₃基 3 OCH₃基 — NH₂基 1 OH 基 2 スルフォン基 2 カルボキシル基— 無機性/有機性1.2 分子量 893</p>	<p>No. 9</p>	<p>CH₃基 6 OCH₃基 — NH₂基 — OH 基 3 スルフォン基 1 カルボキシル基— 無機性/有機性0.9 分子量 760</p>
<p>No. 4</p>	<p>CH₃基 5 OCH₃基 — NH₂基 1 OH 基 2 スルフォン基 2 カルボキシル基— 無機性/有機性1.1 分子量 947</p>	<p>No. 10</p>	<p>CH₃基 5 OCH₃基 — NH₂基 — OH 基 2 スルフォン基 — カルボキシル基 1 無機性/有機性0.8 分子量 544</p>
<p>No. 5</p>	<p>CH₃基 5 OCH₃基 — NH₂基 1 OH 基 1 スルフォン基 1 カルボキシル基— 無機性/有機性0.9 分子量 629</p>	<p>No. 11</p>	<p>CH₃基 5 OCH₃基 — NH₂基 — OH 基 2 スルフォン基 1— カルボキシル基 1 無機性/有機性1.0 分子量 637</p>
<p>No. 6</p>	<p>CH₃基 3 OCH₃基 — NH₂基 1 OH 基 1 スルフォン基 1 カルボキシル基— 無機性/有機性0.9 分子量 599</p>		

ccに溶解し、之に上記のテトラゾ溶液を加えてカップリングせしめ後(1)の溶液を加えて完全にカップリングせしめ塩析、吸引濾過、乾燥する。収量6.2g

No.3 ベンジデン1.3g (1/150モル)を濃塩酸1.6cc水14ccを加え加熱溶解し、温度5°C以下に保ち更に濃塩酸1.6ccを添加し亜硝酸ソーダ1gを氷水5ccに溶解したものを一度に注入してテトラゾ化し後炭酸ソーダ溶液を加えてアルカリ性にする。H酸2.5g 炭酸ソーダ2gを水30ccを加えて加熱溶解せしめ冷却し5°C以下に保ちこれに上記のテトラゾ化溶液を注入してカップリングせしめ後更にp-tert.-ブチルフェノール1g苛性ソーダ0.3gを氷水30ccに溶解したものを注入してカップリングせしめ後80°Cで1時間加熱し次いで酢酸を加えて酸性にし、p-ニトロアニリン0.7g (1/150モル)を濃塩酸1.3cc水12ccを加えて加熱溶解せしめ5°C以下に冷却し亜硝酸ソーダ0.4gを氷水5ccに溶解したものを徐々に滴下してジアゾ化して注入しカップリングせしめる、塩析、濾過、乾燥する。収量3.6g

No.4 (1) 2,5-ジクロロアニリン2.8g (1/60モル)を常法によりジアゾ化し、H酸2.5g、結晶炭酸ソーダ2gを水30ccに加熱溶解せしめ冷却し5°C以下に保ち、これに上記のジアゾ溶液を滴下してカップリングせしめ後80°Cで1時間加熱し、冷却後炭酸ソーダ溶液を加えてアルカリ性にする。

(2) o-トリジン塩酸塩1.9g (1/150モル)を水14ccを加えて加熱溶解せしめ冷却せしめて5°C以下に保ち、これに濃塩酸1.7cc更に亜硝酸ソーダ1gを5ccの氷水に溶かしたものを一度に加えてテトラゾ化する。後炭酸ソーダ溶液を加えてアルカリ性にし、p-tert.-ブチルフェノール1gと苛性ソーダ0.3gを30ccの氷水に溶解したものに注加してカップリングせしめ後に(1)で得たカップリング溶液を注入して完全にカップリングせしめ塩析、濾過、乾燥する。収量5g

No.5 o-トリジン塩酸塩1.9g (1/150モル)をテトラゾ化しペリ酸0.3g、酢酸ソーダ4gを水30ccに溶解し、更に酢酸を加えて酸性にする。冷却し5°C以下に保ち上記のテトラゾ液を注入しカップリングせしめ終わった後炭酸ソーダ溶液を加えてアルカリ性にして、これにp-tert.-ブチルフェノール1g苛性ソーダ0.3gを氷水30ccに溶解した液を注入してカップリングせしめ、塩析、濾過、乾燥する。収量4g、

No.6 ベンジデン1.3g (1/150モル)をテトラゾ化しナフチオン酸1.5gと結晶酢酸ソーダ1gを水30ccに溶

解せしめ5°C以下に冷却し、之に上記のテトラゾ化溶液を加えてカップリングせしめ、後炭酸ソーダ溶液でアルカリ性にし、之にp-tert.-ブチルフェノール1g苛性ソーダ0.3gを30ccの氷水に溶解せしめて注入しカップリングせしめ、塩析、濾過、乾燥する。収量4.2g

No.7 o-トリジン塩酸塩1.9g (1/150モル)をテトラゾ化する、之に炭酸ソーダ溶液を加えてアルカリ性にする。p-tert.-ブチルフェノール1g苛性ソーダ0.3gに水30ccを加えて溶解せしめ5°C以下に保ち、上記のテトラゾ溶液を注入する。カップリング完了後これにJ酸1.8gと結晶炭酸ソーダ1gを氷水30ccに溶解したものを注入してカップリングせしめ塩析、濾過、乾燥する。収量3.7g

No.8 J酸(1/150モル)と結晶酢酸ソーダ1gを水40ccに溶解せしめ、濃塩酸1.2ccを加え亜硝酸ソーダ0.5gを氷水10ccに溶解した溶液を5°C以下で徐々に滴下してジアゾ化する。これにアリニン0.7gを塩酸に溶解した液を注入しカップリングを行い終了後炭酸ソーダでアルカリ性にする。次にo-トリジン塩酸塩1.9g (1/150モル)をテトラゾ化し炭酸ソーダ溶液でアルカリ性にして、これにp-tert.-ブチルフェノール1gをカップリングせしめ、次に前記の溶液を注入してカップリングせしめる。塩析、濾過、乾燥する。収量3.7g、

No.9 J酸1.8gをジアゾ化し、之に0.7gのp-トリジンを塩酸に溶解したものを注入しカップリングせしめ、炭酸ソーダ溶液を加えてアルカリ性にする。別にo-トリジン塩酸塩1.9gをテトラゾ化し、アルカリ性で1gのp-tert.-ブチルフェノールをカップリングした溶液に上記の溶液を加えてカップリングを行う。塩析、濾過、乾燥する。収量3.5g

No.10 o-トリジン塩酸塩1.9g (1/150モル)をテトラゾ化し、炭酸ソーダ溶液でアルカリ性にする。次にp-tert.-ブチルフェノール1gをカップリングせしめ、次にサルチル酸1g苛性ソーダ0.3gを氷水30ccに溶解した液を注入してカップリングせしめて塩析、濾過、乾燥する。

No.11 o-トリジン塩酸塩1.9g (1/150モル)をテトラゾ化した後アルカリ性にする。之にスルフォサルチル酸1.5gと結晶炭酸ソーダ2gを氷水40ccに溶解したものを注入してカップリングせしめ、更に之にp-tert.-ブチルフェノール1gをカップリングせしめ、塩析、濾過、乾燥する。収量3g、

3. ビニロンの精練⁹⁾

{	マルセル石鹼	3g/l	浴比 1 : 40
	エマール—400	2g/l	温度 70°C
	結晶炭酸ソーダ	1g/l	時間 90分

上記の条件でビニロンの細糸を精練し後水洗して乾燥する。

4. 木綿の精練¹⁰⁾

木綿の重量に対しソーダ灰 3% を溶解した熱液 (浴比 1 : 20) の中に綿糸を入れて 90 分煮沸した後、取り出して水洗する。

5. 染色

(a) ビニロンの染色¹¹⁾¹²⁾

ビニロン細糸 1g (アセタール化度 37.5%), 染料濃度 5%, 浴比 1 : 30, 助剤芒硝 50%, 温度 80°C, 時間 100 分の条件で染色後水洗, 次いで 50°C の温湯で充分洗って乾燥する。

(b) 木綿の染色¹³⁾

木綿細糸 1g, 染料濃度 3%, 浴比 1 : 30, 助剤: 芒硝 3%, 温度 95°C, 時間 60 分の条件で染色後水洗し乾燥する。

6. 洗濯堅牢度試験¹⁴⁾

染色したビニロン 0.25g を漂白した木綿 0.25g と共に石鹼液 (マルセル石鹼 5g/l, 結晶炭酸ソーダ 3g/l) に浸し (浴比 1 : 50) 40°C で 10 分おきに静かに攪拌して 30 分間処理した後取り出し水洗して木綿の染着程度を調べた。

7. 日光堅牢度試験

アクメの顔色試験器にて 7 時間かけた時の褪色の程度を観察した。

8. ビニロン繊維の横断面の顕微鏡試験

ビニロン繊維を日本紙と共に攪り溶融したパラフィン中に浸し, 取り上げてパラフィンを固まらせた後, 横に極めて薄く切斷して顕微鏡で観察した。

試験結果

a) 色	ビニロン	木綿
No. 1	藤色	茄子柑
No. 2	灰紫色	青
No. 3	鉄色	灰緑色
No. 4	青緑色	青緑色
No. 5	海老茶色	淡褐色

No. 6	朱色	黄褐色
No. 7	赤紫色	帯赤紫色
No. 8	淡赤紫色	紫色
No. 9	灰紫色	青染色
No. 10	黄褐色	黄色
No. 11	黄色	淡黄色

b) 溶解性: 染料 No. 5, No. 10, No. 11 は水に対する溶解性が悪く均一色とするには助剤を用いる必要がある。

c) 染色性: ビニロンに染色性の良いものは No. 5, No. 6, No. 4, No. 7, No. 10 木綿には大体良好な染色性を示すが No. 5, No. 10, No. 11, は比較的染着しない。No. 7, No. 8, No. 9, はスルホン基がこれらの染料の染着性に如何に影響するかを見るためにスルホン基の親水性を押えるためにアニリン, p-トルイジンで次第に疎水性の大きな成分を入れて染着性を調べてみたが, 定性的な範囲では何等の差異も見られなかつた。強いて言えば p-トルイジンを導入した染料は染着性が却つて悪くなっている。

d) 洗濯堅牢度: 全般的に言つて洗濯堅牢度は良好とは言えない, 2~3 級に相当するものと考えられる。しかしこの中でも No. 5, No. 7 は比較的良い。

e) 日光堅牢度: No. 1 No. 2 No. 3 No. 4 No. 5 No. 9 は悪い。No. 6 No. 7 No. 8 No. 10 No. 11 は変色しない

f) 染料の浸透性: 染色糸の切斷面の様子を観察すると

1) 染料 No. 1~No. 4 (スルホン基 2ヶ, 分子量 760 以上) はスポンジ質と表面のみ染色されていて, スキン質は殆んど染着されず透明といつてよい程である。

2) 染料 No. 5~No. 7 (スルホン基 1ヶ, 分子量 600~650) はスポンジ質もスキン質も比較的一様に染まっている。

3) 染料 No. 8, No. 9 (スルホン基 1ヶ, 分子量 746 と 760) はその無機性/有機性の値が 0.9 にもかかわらずスキン質を均一に染色することが出来ない。

4) 染料 No. 10, No. 11 は極めて浸透性よく均一に染色している。かく分類してみるとスルホン基が 1 箇か或はスルホン基の代りにカルボキシル基を有し無機性/有機性の値が 1 以下であつて, 然も分子量 600 前後の染料が染着性も良く繊維の中への浸透性も良好であると言える。

結 論

p-tert. -ブチルフェノールをカップリング成分とするベンジデン系の直接染料はビニロンに対して良好な染着性を有することが分つた。しかしスルホン基の2ヶ以上を有するカップリング成分の導入は染料の水洗堅牢度、洗濯堅牢度を落すのみか、いたずらに分子量のみを大にして染料の繊維中への浸透性を悪くする。

従つてこの種の染料ではスルホン基1箇か或はカルボキシル基のみを有するカップリング成分を導入することが必要であり、かくすれば無機性/有機性の価は1以下になる。又分子量は600前後にとどめるべきである。

然しカルボキシル基の導入は染料の水に対する溶解度を減ずるために均一な染色が困難となり、その点で大いに考慮を払う必要があると考える。

文 献

- (1) 小田 良平：染料化学, 185 (1954)
- (2) ———— : 同上 186 (1954)
- (3) 近藤・三井：有機合成化学協会誌
- (4) 山本・増尾：樹脂加工 (2) 454~462 (1953)
- (5) 吉武 春男：「ビニロンの染色加工」36 (1951)
- (6) 朝比奈泰彦：「邦訳 Organic synthesis」149
- (7) P. H. GROGORS : Unit processes in organic synthesis, 731~795
- (8) F. BEILSTEIN : Handbuch der Organischen Chemie
- (9) 宮坂 和雄：「合成繊維染色加工」下 17 (1954)
- (10) 菱山 衡平：「近世染色学」39 (1952)
- (11) 吉武 春男：「ビニロンの染色加工」37~59 (1951)
- (12) 宮坂 和雄：「合成繊維の染色加工」36 (1954)