

合成繊維用染料の研究 III

トリアジン環を有する染料の合成について

遠藤恒久*・石坂利暢*・会田源作*

TSUNEHISA ENDO, TOSHINOBU ISIZAKA, and GENSAKU AIDA: Studies on the Dyestuffs of the Synthetic Fibers. (III). A Synthesis of the Dyestuffs of Triazine Ring.

(1954年9月5日受理)

緒言

合成繊維の中特にポリビニール系のピニロンは染色性が乏しいが、ピニロンは一般にOH基とOH基のホルマル化された基をもつているので木綿と醋酸人絹と両方の染色性をもつものと考えられる。それ故木綿を良く染色する直接染料にして且醋酸人絹を良く染色する分散型染料のものがピニロンを良く染色するものと考えられる。一般に直接染料の中トリアジン環を有するクロランチン系の染料は日光堅牢度良好にして優良なる染料なるも水溶性の基であるスルホン基が2~6ケを有する故ピニロンには染着が悪い。(1)又最近蛍光漂白剤としてトリアジン環を有するものが多数発見されて来た。これは一般に染料分子中にトリアジン環を導入すると、その結果1, 3, 5 トリアジンがその2, 4, 6 位に結合した置換基間の共鳴を遮断する為日光堅牢度が大きくなり、又ダイレクトブルー-2 B誘導体の実験結果より分るように吸収帯が長波長に移動することが知られている。(2)そこで吾れ吾れは直接染料型として、このクロランチン系の染料を選択し水溶性を減ずる為め、スルホン基の代わりにカルボキシル基を有するものと、一般に有機顔料の原料として水溶性の少ないナフタリン系のβモノスルホン基1ケを有するγ酸を用いて二三染料を合成し染色性をしらべた。

合成法

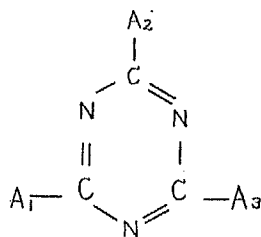
トリアジン環を導入する試薬である塩化シアヌルは次の4種の合成法が報告されている。即ち

- (1) 青酸と塩素から直接合成する。
- (2) ロダンメチルと塩素から合成する。
- (3) シアヌル酸に五塩化燐を作用させる。
- (4) アメリッドから合成する。

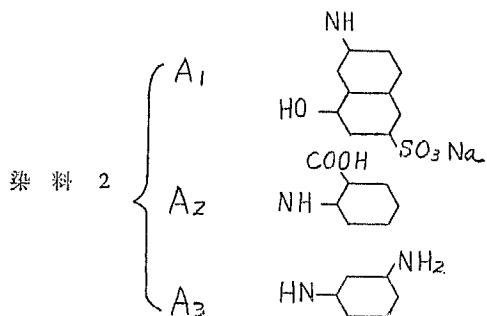
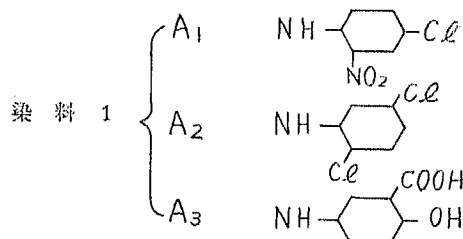
その中(3)の方法が実験的に合成するに取量も良い方法であるという報告があるので著者等は(3)の方法により合成した。

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。(5)

その一般構造式はつぎのようである。

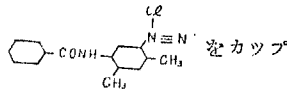


A₁, A₂, A₃ はトリアジン環の置換基を示す。

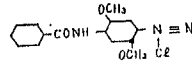


* 信州大学繊維学部繊維化学色染学研究室

上記反応後酸性にて

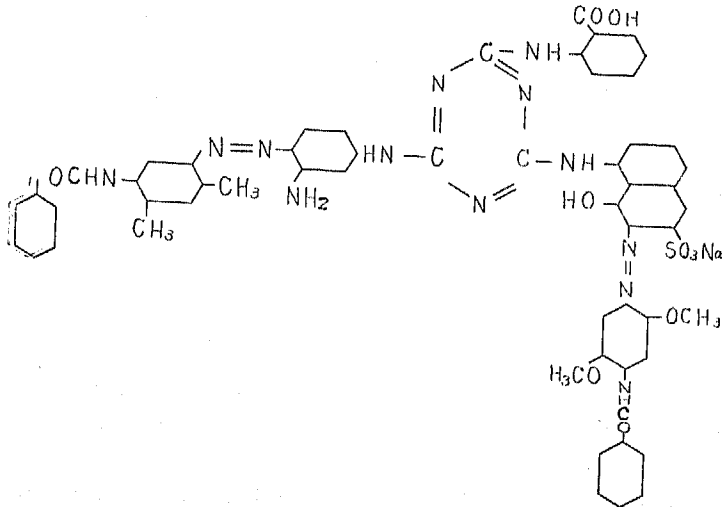


リングし後アルカリ性にて

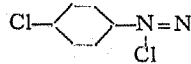


をカップリングした。

構造式

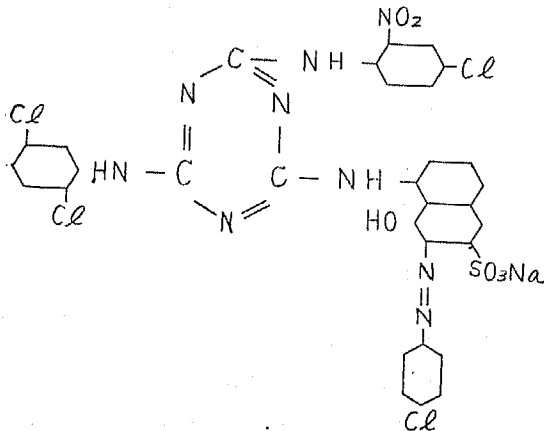


上記反応後アルカリ性にて

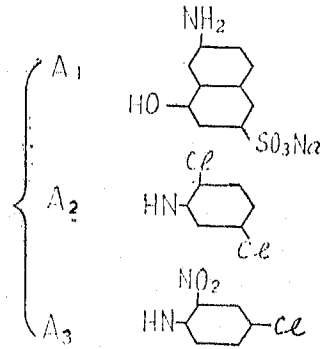


をカップリングした。

構造式



染料 3



実験

1. 塩化シヤヌル

原料は尿素を用い無水塩化亜鉛にてシヤヌル酸を合成し次いで五塩化燐とオキシ塩化燐を用いて塩化シヤヌルにする方法に準じて実施した。

2. 染料1の合成

微粉末にした塩化シヤヌル0.915g (0.005モル)を3gのアセトンにて溶解し0°Cの水50ccを加えて得たものを激しく攪拌しつつ、そこへ4~クロロ2ニトロアニリン0.845g (0.005モル)をアルコールに溶解したものを0°Cにて滴下し同時に炭酸ソーダの1規定液で副生する塩酸を中和し、常にコンゴレッド中性リトマス酸性に保ち、1時間にて滴下終了、後1時間半攪拌を継続する。

次に40°Cにて2.5ジクロロアニリン0.005モルをアルコールに溶解せしめpH5~6としたものを第一成分同様に添加する。滴下に1時間を要し滴下後2時間攪拌する第3にアミノサルチル酸0.8g(0.005モル)を加えて90°Cで3時間攪拌するがpHは常に6.5に保ち、一夜放置後生成物を80°Cに於て液量の15%の食塩を加えて塩析し放冷後濾過スヤキ板上で乾燥する。かくすることにより黄色の粉末状染料を得た。

3. 染料2の合成

塩化シヤヌル0.92gを微粉末とし0°Cの水50ccに分散せしめ激しく攪拌しつつ之にr酸1.25gを0.6gの炭酸ソーダと水15ccで溶解し酢酸で中性としたものを滴下し同時に副生する塩酸を中和す可く1Nの炭酸ソーダの溶液を滴下してpHをコンゴレッド中性リトマス酸性に保ち滴下に1時間を要し滴下後1時間半攪拌する。この際ジ

アゾ化試験で未反応のγ酸がない事を確かめ次に第2成分としてアンスラニール酸0.7gをアルコールにて溶解せしめPH6.5とし液温を40°Cとして第1成分同様に滴下する。第3にmフェニレンジアミン0.5gを15ccの水に溶解したものを86~90°Cで加えPH6~6.5とし3時間攪拌する。後3~5°Cにまで冷却し、1.2gの6ベンゾイルアミノ4アミノキシレンを水4ccと20°B'eの塩酸9ccを加えてぬり、泥状とし、これに0.34gの亜硝酸ソーダを水4ccに溶解したものを5°Cで徐々に注加しつつ攪拌し、ヨード澱粉紙でジアゾ化の終点を確める、かくして得たジアゾ化溶液を酸性にてカップリングさせる。カップリングはジアゾ化液を細流として攪拌下徐々に加え添加後2時間半攪拌する。次に反応物のPHを8位のアルカリ性とし、0.005モルの4ベンゾイルアミノ2.5ジメトキシアニリンのジアゾ化したものを3~5°Cで細流として加える反応を促進するためピリジンを少量加える。3時間アルカリ性にて攪拌し1夜放置して食塩を加え80°Cで1時間塩析する。かくして深紅色の粉末染料を得た。

4. 染料3の合成

塩化シアヌル0.92g(0.005モル)を0°Cの水50cc中に分散せしめ激しく攪拌しつつγ酸1.25gを0.6gの炭酸ソーダ(無水)と水20ccにて溶解し酢酸を加えて中性としたものを1時間かかちて滴下し副生する塩酸を1N炭酸ソーダで中和し常にコンゴレッド中性リトマス酸性とし滴下後1時間半攪拌する。次いで温度を40°Cとし第2成分の2-5-ヂクロロアニリン0.81g, (0.005モル)を熱湯にて泥状とし更に熱湯を加えて溶解したものをpH6.5とし滴下に1時間滴下後2時間攪拌する。此の間副生する塩酸を1N炭酸ソーダで中和する。次に温度を90°Cとし、2ニトロ4-クロロアニリン(0.005モル)加え3時間攪拌する。次にP-クロロアニリン0.7gを4ccの熱湯及び20°B'e塩酸1ccで泥状とし氷水約13ccを加えて5°Cに冷却し、温度が10°C以上に上昇せぬ様に攪拌しつつ亜硝酸ソーダ0.35gを水2ccに溶解したものを注加する20分でジアゾ化が終る。このものに不溶解物がある時は瀧別し酢酸ソーダ0.6gを2ccの水に溶解したものを徐々に注加してカップリングに有害な過剰の塩酸を中和する。これを0~5°Cでアルカリ性にてカップリングせしめる。この際カップリングを容易にする為にピリジンを加える。3時間攪拌し、1夜間放置し食塩を加え80°Cで30分塩析する。放冷後瀧過水洗乾燥する。橙色の粉末染料を得た。かくして得た3種の染料は何れも水に不溶解にして未だ結晶として得られぬ故分析を行わなかつた。

染色堅牢度試験

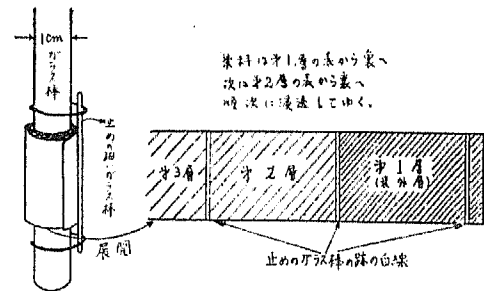
染色法：被染物としてビニロン、アセテート、木綿を用い、染料は糸重量に対し2%、石鹼染料の半分硫酸ソーダ20%液量30倍にて懸濁液を造り冷液より染め始め徐々に加熱して80°Cで1時間操作し染料を吸収させて水洗する。

日光堅牢度：アクメ視色試験器にて10時間照射を行い色の变化を検査した。

洗濯堅牢度試験-0.5%石鹼液で液量30倍にて90°Cで15分処理した等の染料の脱落度を検査した。

染色状態は顕微鏡試験を実施し繊維のセクションを作り染料の繊維内部への浸透状態をしらべた。

浸透性及均染性



ビニロン布を6×18cmに切り直径1cmのガラス棒の一端に上図の如く巻きつけ次の条件で染色する。

染料 10%, 石鹼 .5%, 浴比 1:50, 80°Cで1時間染色。

本試験の結果は染着力と浸透力とを同時に表はしている即ち染着力の大きい程第一層の染色濃度が大きく浸透力の大なる程染料は第二層第三層へより多く達している。

試験結果

(1) 染色性

	ビニロン	アセテート	木綿
染料 1	優	優	不良
染料 2	良好	良好	不良
染料 3	良好	良好	不良

(2) 浸透性及染着性

染料1は特に優秀でダイアセリトン、ファスト、ピュア-黄より秀れている。染料2, 3は普通である。

(3) 日光堅牢度, 洗濯堅牢度

染料3種共に良好であり洗濯堅牢度に於ては一緒に添付した布を着色せず。

(4) 浸透状態

染色3種共に良好で一様に染色されていた。

総 括

トリアジン環を有し水溶性の少ないCOOH基, β -モノスルホン酸基を有するナフタリン核を有する染料3種を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るを発見した。今後色と化学構造との関係を考慮し分散性染料であるセリトン染料の如きより水溶性の少ない基を導入することにより尙進歩改造の余地があると思ふ。

文 献

- (1) 山本晃久, 増尾富士雄, 樹脂加工2, (1953)
- (2) H. E. Fierz-David: J. Soc. Dyers and Colourists 53, 424, (19337).
- (3) 飯田 弘 忠: 工化, 55, 24 (1952).
- (4) 小 田 良 平: 工化, 56, 92 (1953).
- (5) I. T. Jhurston; J. R. Dudley; D. W. Kaiser; J. Am. Chem. Soc.: 73, 2981 (1951).

Summary

The direct cotton dyes of the Chlorantine Fast Series (Ciba) have the triazine ring and high light fastness. But these have no dyeing property to vinylon (Polyvinyl synthetic fibers in Japan) by the presence of poly sulfonic groups in their constitution (high solubility in water were unsuitable to vinylon).

So we synthesized the dyestuff which have the triazine ring, carboxyl group and γ acid (mono sulfonic group in naphthalene ring present in β -position) and these groups are lower solubility in water than di- or poly-sulfonic groups. It was found that these dyestuff have dyeing property to vinylon.

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