

分散染料用新キャリアーの研究 (第1報)

平 進 一

Studies of New Carriers for Dyeing by Disperse Dyes (Part 1)

Shinichi Taira

I 序

現在ポリエステル繊維はそのすぐれた特性により、世界的に化学繊維中第1位の生産量に達しており、今後ともこの繊維をしのぐ生産量が期待できる化学繊維は出現しないと考えられている。従って衣料用に消費されるポリエステル繊維も非常な量に達しており、その染色加工は染色工業の重要な部分を占めている。しかしポリエステル繊維の素材であるポリエチレンテレフタレートは反応性の基をもたないので、ほとんどの染料に親和性を示さず染色はむずかしい。

現在ポリエステル繊維の染色に用いられている染料は水に不溶性の分散染料で(分子量が比較的小さいアゾ系、アントラキノン系染料)、繊維中への溶解拡散現象により染着する。ポリエステルは分子の配列が非常に密な結晶性の高い、また吸水性はきわめて低い繊維なので、実用的な時間内に濃色を得ようとすれば、特殊な染色方法を用いなければならない。すなわち繊維内への染料の拡散速度を高めるため染浴にフェノール、アミン、酸、芳香族炭化水素、エステル、エーテル類などの有機化合物、いわゆるキャリアーを添加し

たり、120℃以上の高温加圧染色法が一般に用いられている。最近ではエネルギー節約のためキャリアー染色法が見直されているという。キャリアーとして現在広く市販、用いられているのはメチルナフタリン系乳化型、クロルベンゼン系乳化型、芳香族エステル系乳化型、フェニルフェノール系分散型、ジフェニル誘導体分散型、フタル酸系分散型、芳香族エーテル、芳香族アルコールなどの水溶性キャリアーである。しかしながらこれら市販のキャリアーは乳化剤を使用しなければならぬと、染色中に水蒸気蒸留されて再び染浴に戻るため染めむらの原因となったり、臭気が強く毒性があるなど問題点も多い。一番望ましいキャリアーは安価で毒性、臭気もなく、水溶性または水分散性(乳化剤不要)で水蒸気蒸留されず、取扱いが簡単で、少量添加で濃色が得られ、染色物の変退色がないなど従来のキャリアーの欠点のないものである。

そこでコストのことは一応除外して、欠点のない新キャリアー探索の第一着手として、かつて一度試験されたことがあるアセトフェノン(1)および市販で入手可能なアセトフェノン誘導体について、キャリアー能の有無、大小、染着率に対するキャリアー使用量の影響

などをしらべた。またキャリア能の比較用として、一般に使用されているメチルナフタリン系の乳化型キャリアー（市販名テトロシンK）についても一部実験した。

なおこの研究は昭和52年度教育学部初等教育課程家庭専修入学生の卒業研究として、小野瀬さち子、中村由美子、仁科和子の諸姉が大部分の実験を担当して行なったものである。

II 実 験

1. 試 料

試験布：色染社より購入したポリエステルジャージ（帝人）。約10×10 cm（約2.4～2.5 g）。

染 料：Miketon polyester Red FB. Miketon polyester Blue FBL. Miketon polyester yellow F 3 G（三井東圧化学製）

キャリアー：アセトフェノン、*m*-ニトロアセトフェノン、*p*-ニトロアセトフェノン、*m*-アミノアセトフェノン、*p*-アミノアセトフェノン、*o*-ヒドロキシアセトフェノン、*m*-ヒドロキシアセトフェノン、*p*-ヒドロキシアセトフェノン、テトロシンk（メチルナフタリン系、山川薬品工業製）。

2. 実験条件

浴 比：1 : 50 o. w. f (on the weight of fabrics)。

染料濃度：赤および青は3%、6%、o. w. f. 黒は赤、青、黄の染料の等量混合物を使用して3%、6%、および8% o. w. f. 実験にあたっては蒸留水1000 mlに染料2 gを分散させたものを作って置き、使用のときよくふりまぜて、計算量の分散液をメスシリンダーで採取して水でうすめて必要な染料濃度を得た。

キャリアー使用量：赤および青は10%、15%、20% o. w. f. 黒は10%、15%、20%、25%、30% o. w. f.

染色温度：染浴の沸点（約100℃）。

染色時間：90分。

後 処 理：染色終了後試験布を200 mlの水道水で2回水洗、モノゲンユニ0.2%水溶液100 ml中70℃で15分間ソーピング、200 mlの水道水で水洗後電熱乾燥機中150℃で乾燥。

3. 実験方法

300 mlのコニカルビーカーに、浴比1 : 50から計算される水の量と必要な染料分散液量との差の蒸留水を採取し、必要量のキャリアーを加えて、超音波洗浄器に浸漬してキャリアーを分散させた後計算量の染料分散液を加え、あらかじめ水にひたして気泡を除去し、よくしぼった試験布とテフロンコートしたかくな子を染浴にいれる。時計皿でふたをしたビーカーを200wのヒーター付マグネチックスターラーにのせて、加熱、かきまぜを開始すると約20分で沸とうがはじまる。この状態で90分間かきまぜながら染色を行なってから、後処理した試験布の反射率XYZと明度L値（本報では省略）を光音精器製作所製光電色差計SD-41を用いて測定する。

III 実 験 結 果

染色布における染料染着量の定量は(1)残液比色法(2)抽出法(3)溶解法(4)反射率測定法などがあるが、市販の染料には無機塩類、均染剤など染料以外の物質がブレンドされているから、(1)～(3)の方法を用いようとするれば染料のみの純度を各染料について決定しなければならず、また操作も繁雑で本研究の目的には不適当なので、(4)の方法を用い、測定された反射率からKubelka-Munkの式

$$K/S = (1 - R)^2 / 2R - 1 \text{ 式}$$

と染色布の染着濃度

$$K/S = K_F / S_F + (K/S_F) C - 2 \text{ 式}$$

の関係式を用いて、計算でCを求めた。

ここにRは染色布の反射率、K/Sは染色布の光の吸収(K)と散乱(S)との比、Cは染着濃度、Fは染色前の繊維自体（この場合は白布自身の値とする）の値を意味する。

$$1 \text{ 式より、} K = (1 - R)^2, K_F = (1 - R_F)^2,$$

$S = 2R$ $S_F = 2R_F$ と仮定して、2式より C を求めると、

$$C = 2R_F / 2R - (1 - R_F)^2 / (1 - R)^2 - 3式$$

となる。もちろんこの C の値は前述の仮定がはいつているから、染色布中の染料染着濃度の絶対値ではなく、反射率がもともなっているのので、各染料ごとに染着量の相対値を示すにすぎず、例えば同じ染色条件での赤色染色布と青色染色布の数値を比較することは無意味である。なお本研究で用いたポリエステル

ジャージの R_F は平均値で 81.51% であった。

各染浴の染料濃度に対して各キャリアー物質の使用濃度を変化させて得られた染色布の染着濃度、反射率を表1～表3にまとめ、比較しやすいよう図1～図5にグラフ化した。

(物質名は簡略化のため、アセトフェノンは Ap 、 o -ヒドロキシアセトフェノンは $o-OH-Ap$ 、 m -ニトロアセトフェノンは $m-NO_2-Ap$ 、 p -アミノアセトフェノンは $p-NH_2-Ap$ のごとく記載した)。

表1 赤色染料濃度 3% o.w.f (上段), 6% o.w.f (下段) の場合のキャリアー使用量と染着濃度, 反射率, (カッコ内の数値, %)

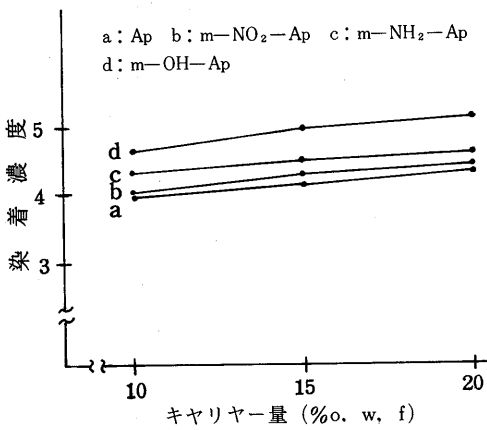
キャリアー 使用量 物質名	10%	15%	20%
Ap	3.98(20.2) 4.38(18.4)	4.11(19.8) 4.53(17.8)	4.36(18.45) 4.63(17.4)
$m-NO_2-Ap$	4.63(17.4) 5.46(14.8)	4.95(16.3) 7.36(11.0)	5.11(15.8) 6.64(12.2)
$p-NO_2-Ap$	— 5.82(13.89)	— 6.62(12.23)	— —
$m-NH_2-Ap$	4.33(18.6) 4.48(18.0)	4.48(18.0) 4.55(17.7)	4.60(17.5) 4.66(17.3)
$p-NH_2-Ap$	— 4.49(17.96)	— 4.65(17.34)	— —
$o-OH-Ap$	— 4.89(16.5)	— 5.22(15.46)	— —
$m-OH-Ap$	4.00(20.1) 4.19(19.2)	4.26(18.9) 4.69(17.2)	4.40(18.3) 4.80(16.8)
$p-OH-Ap$	— 4.51(17.86)	— 4.50(17.89)	— —
テトロシンK	— —	— 6.67(12.1)	— —

表2 青色染料濃度 3% o.w.f (上段), 6% o.w.f (下段) の場合のキャリアー使用量と染着濃度, 反射率 (カッコ内の数値, %)

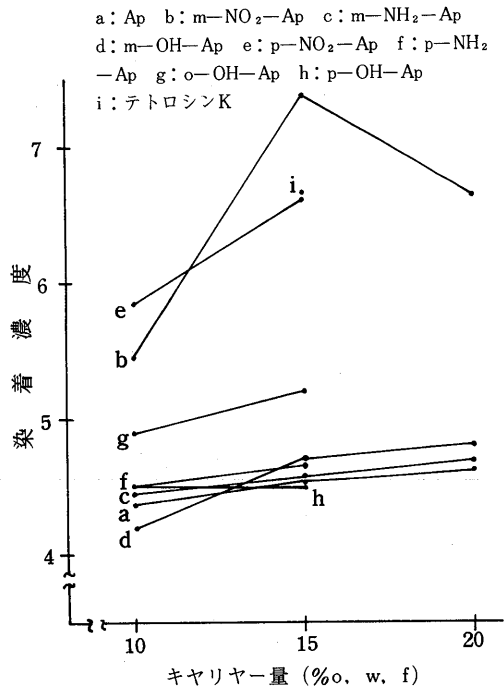
キャリアー 使用量 物質名	10%	15%	20%
Ap	9.66(8.4) 11.44(7.1)	9.96(8.15) 11.28(7.2)	10.34(7.85) 11.77(6.9)
$m-NO_2-Ap$	14.26(5.7) 16.06(4.9)	16.26(5.0) 17.57(4.63)	15.94(5.1) 19.99(4.07)
$p-NO_2-Ap$	— 17.87(4.55)	— 20.81(3.91)	— —
$m-NH_2-Ap$	11.28(7.2) 12.31(6.6)	12.12(6.7) 13.22(6.1)	12.50(6.5) 14.10(5.8)
$p-NH_2-Ap$	— 13.21(6.15)	— 14.67(5.54)	— —
$o-OH-Ap$	— 13.73(5.92)	— 14.18(5.73)	— —
$m-OH-Ap$	10.54(7.7) 12.90(6.3)	11.12(7.3) 12.78(6.36)	11.60(7.0) 13.43(6.05)
$p-OH-Ap$	— 13.54(6)	— 14.31(5.68)	— —
テトロシンK	— —	— 16.59(4.9)	— —

表3 黒色染料濃度 3%o.w.f (上段), 6%o.w.f (中段), 8%o.w.f (下段) の場合のキャリアー使用量と染着濃度, 反射率 (カッコ内の数値, %)

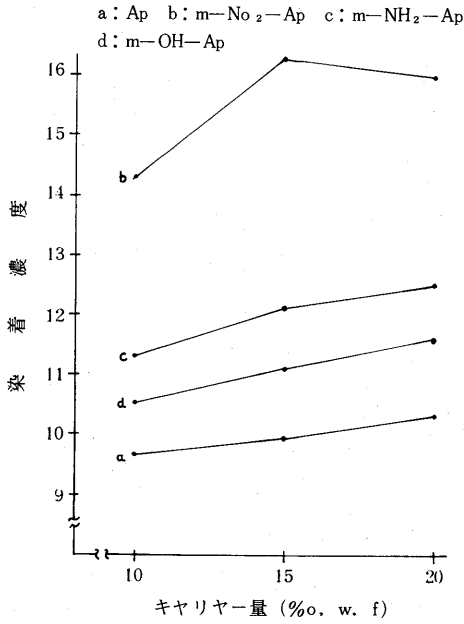
キャリアー使用量 物質名	10 %	15 %	20 %	25 %	30 %
m-NO ₂ -Ap	14.78(5.5)	14.52(5.6)	14.78(5.5)	14.78(5.5)	15.94(5.1)
	19.84(4.1)	21.41(3.8)	23.25(3.5)	23.25(3.5)	22.60(3.6)
	17.30(4.7)	20.86(3.9)	22.60(3.6)	24.66(3.3)	25.43(3.2)
m-NH ₂ -Ap	13.32(6.1)	13.32(6.1)	13.10(6.2)	13.32(6.1)	13.32(6.1)
	15.34(5.3)	15.64(5.2)	16.60(4.9)	19.37(4.2)	19.37(4.2)
	17.68(4.6)	18.92(4.3)	20.86(3.9)	21.41(3.8)	19.84(4.3)
m-OH-Ap	11.77(6.9)	12.31(6.6)	12.50(6.5)	12.31(6.6)	12.90(6.3)
	14.78(5.5)	17.30(4.7)	18.07(4.5)	18.92(4.3)	18.92(4.3)
	16.60(4.9)	17.30(4.7)	19.84(4.1)	19.37(4.2)	18.92(4.3)
テトロシン K	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—
	—	21.99(3.7)	—	—	—



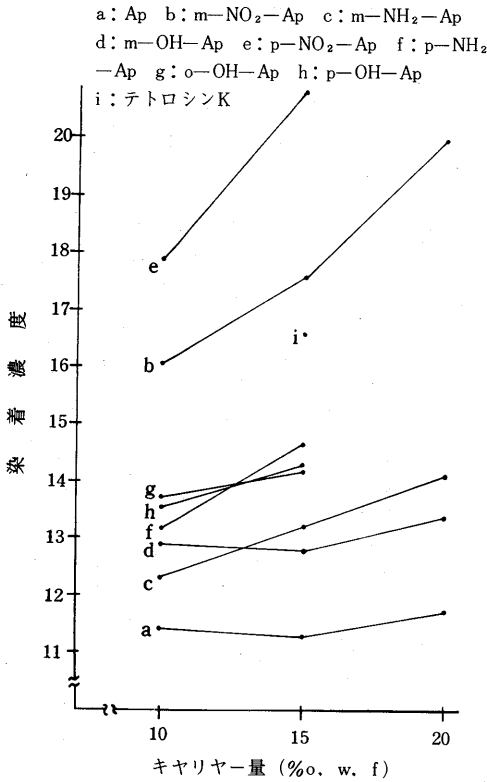
1図 赤色染料 3%o. w. f



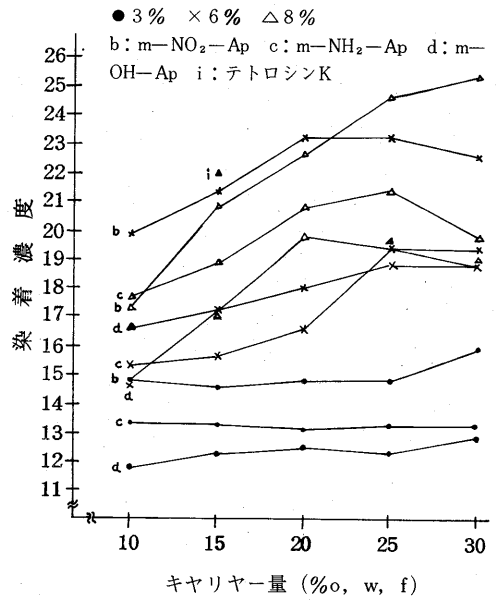
2図 赤色染料 6%o. w. f



3図 青色染料 3% o. w. f



4図 青色染料 6% o. w. f



5図 黒色染料 3%, 6%, 8% o. w. f

IV. 結論

IIIの実験結果から以下の結論が得られた。

1. 使用した化合物はいずれもキャリアー能があり、新キャリアーである。
2. これらアセトフェノン誘導体はいずれも母体のアセトフェノンより大きなキャリアー能を持っている。
3. 染料の種類、濃度によりバラツキはあるが、ニトロ誘導体が他に比べてキャリアー能が大きい。
4. アミノ誘導体、ヒドロキシ誘導体は染料濃度が低い場合はアミノ誘導体がヒドロキシ誘導体よりキャリアー能が大きい(1図, 2図, 3図), 染料濃度が高くなるとかならずしもそうとはかぎらず、またキャリアーとしての使用量によっては関係が逆転したりしている(2図, 4図)。この原因は置換基の位置による溶解度の差、染料の化学構造の違い、実験条件の変動と誤差によると思われるが、はっきりしたことはわからない。

5. 置換基の位置についてはニトロ基の場合はパラ置換体の方がメタ置換体よりキャリア能が大きく、アミノ基、ヒドロキシル基の場合も差は小さいがこの傾向がある(2図, 4図). オルトヒドロキシアセトフェノンの場合は赤の染料6%の場合に特異であるが(2図), これはアセチル基とヒドロキシル基との間の水素結合による分子内キレート化が原因かも知れない.

6. 結論的には親水性基を有する(溶解度の大きい)アミノ誘導体, ヒドロキシ誘導体より, 非親水性基をもつニトロ誘導体の方がキャリア能が大きく, その能力は広く使われているメチルナフタリン類(テトロシンK)に必敵するといえよう(2図, 4図, 5図).

7. 一般にキャリアー使用量と染着率との間には3種の関係が知られているが(2), この実験で用いた物質の場合は多小のバラツキはみられるが, キャリアーの使用量と染着率とはゆるやかな比例関係であった.

8. 染色布の変退色などについては不明であるが, 一応序に述べた目的は達成されたと考えられる.

引用文献

- (1) 根本嘉郎, 境 久義, 勝又 秀: キャリアー染色の理論と実際, 9. 繊維研究社, 1971.
- (2) 同上, 49