

分散染料用新キャリアーの研究 (第2報)

平 進 一

Studies of New Carriers for Dyeing by Disperse Dyes (2)

Shinichi Taira

I 序

ポリエチレンテレフタレートを原料とするポリエステル繊維やフィルム、樹脂の染色にはポリマの特性上、高温 (~135°C) 加圧染色か、キャリアーを染浴に添加するキャリアー染色法が用いられているが、省エネルギーの点では有利なキャリアー染色法にも種々な問題点があることは第1報¹⁾で述べたとおりである。そこで本報では前報に引続いて新キャリアー探索を進めるに当って、前報で大きなキャリアー能を示したニトロ化合物、アミノ化合物、ヒドロキシ化合物として、3,3'-ジニトロジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、2,4'-と4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの混合物および母体のジフェニルスルホンを選んだ。また無水フタル酸とブタジエンのDiels-Alder反応生成物である無水シクロヘキセンジカルボン酸の水素添加により安価に製造される無水シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸(ヘキサヒドロ無水フタル酸)およびポリ塩化ビニルなどのプラスチック可塑剤として年間26万トン程度生産され、従って価格も安いジエチルヘキシルフタレート(フタ

ル酸ジオクチル, DOP)のキャリアー能の有無も調べることにした。その他第1報で使用した染色装置はコニカルピーカーに時計皿をかぶせた簡単なもので、染色中に水蒸気に伴ってキャリアーが系から逃げてしまった可能性もあるので、最も大きいキャリアー能を示したm-ニトロアセトフェノン、p-ニトロアセトフェノンについても再実験をおこない、比較のため市販のキャリアーについても同条件下でのキャリアー能を調べた。

実際の染色物については染着濃度以外に、染むら、耐光堅牢度なども重要な要素であるが、本報では耐光堅牢度についても実験した。

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、円形中空繊維が混織してあるダブルニット)。約6×6cm4枚を対角線に沿って2ヶ所で糸留めしたもの(約3.5~3.6g)。

染料：Miketon polyester Red FB, Miketon polyester Blue FBL, Miketon polyester Yellow F3G (三井東圧化学)。

キャリアー：ジフェニルスルホン、3,3'-ジニトロジフェニルスルホン、3,3'-ジアミ

ノジフェニルスルホン, 2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの混合物, 無水シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸, m-ニトロアセトフェノン, p-ニトロアセトフェノン, フタル酸ジオクチルおよび市販キャリアートロシンK (メチルナフタリン系), ネオトンC (p-フェニルフェノール系).

2. 実験条件

浴 比: 1 : 30 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8% o.w.fになるようにして使用.

キャリアー使用量: m-およびp-ニトロアセトフェノン, フタル酸ジオクチル, テトロシンK, ネオトンCを用いた場合を除き, 5%, 8%, 12%, 15% o.w.f.

染色温度: 染浴の沸点 (約100°C).

染色時間: 沸点に達してから90分.

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

3. 実験方法

試験布の反射率を光電色差計 (光音精器製作所製SD-41型) を用いて測定した後重量をはかり, 蒸留水にひたしておく. 300mlの透明スリ合せ円筒型平底フラスコにテフロンコートした攪拌子, 計算量の染料, キャリヤー, 蒸留水をいれてから, 水にひたして気泡を除きしぼった試験布をいれる. フラスコを200Wのホットプレート付マグネチックスターにのせ, リービッチ冷却器を還流冷却用にとりつけてからかきまぜ, 加熱を開始する. 加熱速度は室温から約30分で沸とうするよう, 電圧調節器を用いて80~90ボルトの適当なところにセットして調節する. 沸とう開始後90分間かきまぜながら染色を行ない, 後

処理した試験布の反射率と明度 (Lab) を光電色差計で測定する.

耐光堅牢度は各染色布の反射率, 明度をテスト前に光電色差計ではかってから, それぞれを45度の傾斜をつけた木板に比較のためのブルースケールとともにはりつけて窓際に設置し, 56年11月17日から12月17日まで日光にさらしたが, この間曇り以外はほとんど晴天続きであった. テスト終了後再度反射率, 明度を測定した.

III 実験結果と考察

染色布における染料染着量の定量には種々の方法があるが, 新キャリアーの探索というどちらかといえば定性的な本研究の目的から, 第1報と同様に測定された反射率から Kubelka-Munk の式

$$K/S = (1-R)^2 / 2R \quad (1式)$$

と染色布の染着濃度Cを含む次の関係式

$$K/S = K_F/S_F + (K/S_F) C \quad (2式)$$

とから, $K = (1-R)^2$, $K_F = (1-R_F)^2$, $S = 2R$, $S_F = 2R_F$ と仮定してCを求めると

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

となり, 反射率だけで各染料についての相対染着濃度を計算できる. 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, Fは染色前の繊維自体 (この場合は試験白布自身) の値を意味する. 本研究に用いたポリエステルジャージのR_Fは毎回異なっていたが, おおむね81~82%の範囲におさまっている.

各染浴の染料濃度に対して各キャリアーの使用濃度を変化させて得られた染色布の染着濃度C値, 反射率を表1~表5, 表7~表13にまとめた. (明度については表が繁雑になるので省略した. また物質名は簡略化のためジフェニルスルホンはDPS, ジニトロジフェニルスルホンはDiNO₂-DPS, ジアミノジフェニルスルホンはDiNH₂-DPS, ジヒド

ロキシジフェニルスルホン DiHO-DPS 、フタル酸ジオクチルは DOP 、 m -および p -ニトロアセトフェノンはそれぞれ $m\text{-NO}_2\text{-Ap}$ 、 $p\text{-NO}_2\text{-Ap}$ のごとく記載した)。

キャリアー染色の実際においての問題点に染むらがある。これはキャリアー能の大きい物質が水に不溶性の液状物質である場合が多いため、適当な乳化剤を用いて染浴に乳化分散して染色を行なう必要があるが、染色中に乳化がこわれてキャリアーが水蒸気蒸留により気化し、冷えて染色布上にリターンして部分的に濃染をひきおこすのである。これをさけるためには水蒸気蒸留されず、水溶性でかつキャリアー能の大きい物質がのぞましい。そこで本研究では DOP を除いて、すべて結晶で水蒸気蒸留はされそうもない物質をえらび、事前に各物質の水に対する溶解性を沸とう水中に結晶を少量宛投入して、肉眼で結晶の溶解が認められなくなるまでの重量をはかるという簡便法でしらべた。その結果は $\text{DiNO}_2\text{-DPS}$ 0~0.05g/150ml, DPS 0.3~0.32g/150ml, $\text{DiNH}_2\text{-DPS}$ 1.06~1.11g/150ml, DiHO-DPS 7.50~7.60g/150ml, ヘキサヒドロ無水フタル酸 9.75g/150ml (ここまですると加水分解によって生じたヘキサヒドロフタル酸の析出がはじまった)であり、ニトロ化合物と母体の DPS を除いていずれも沸とう水にはよく溶解し、染色中は均一溶液になっていたと考えられる。本報の実験では染浴フラスコの直径の大きさから、浴比を1:30にすると必然的に用いたポリエステルジャージは約 6×6 cmの4枚重ねにならざるをえず、溶解度の小さいキャリアーの場合には染浴液面にキャリアーが浮遊するので、一番上の試験布がキャリアー結晶を付着して濃染かつ染むらになり易い傾向があると考えられ、事実ニトロ DPS には幾分染むらがあらわれた。また分散染料は水に不溶性であるから、4枚重ねの試験布の上から一枚目の裏側、2, 3枚目、

4枚目の裏側は染色中十分かきまぜを行なっても、物理的な要因で不均一染料液の流動性が悪く、たとえ溶解性の大きいキャリアーを用いた場合でもいくぶん淡染になることはまぬがれないと推定される。表に記載した反射率は4枚の染色布の裏表の反射率の平均値をとったもので、以上の要因を幾分キャンセルするようにはなっているが、各条件における実験回数が少ないのでデータのバラツキもあり、各キャリアーについては定性的な傾向しかつかみえない。ただし本報告で新しくとりあげたキャリアーについては、肉眼的にはおおむね予想通り均染性を示した。

表1 赤色染料3% o.w.fの場合の染着濃度、反射率(カッコ内、%)

キャリアー 使用量 物質名	5%	8%	12%	15%
DPS	5.10(15.75)	5.19(15.59) 5.34(15.25)	5.48(14.71) 5.42(14.85)	5.46(14.7)
$\text{DiNO}_2\text{-DPS}$	3.93(20.43)	4.00(19.99)	3.98(20.29)	3.95(20.28)
$\text{DiNH}_2\text{-DPS}$	3.87(20.63)	3.83(20.99)	4.16(19.41)	4.06(19.82)
DiHO-DPS	4.19(19.06)	3.98(20.17) 3.91(20.46)	4.09(19.56)	4.52(17.89)
ヘキサヒドロ 無水フタル酸	3.96(20.20)	3.86(20.79)	3.90(20.58)	3.57(22.26)

表2 赤色染料6% o.w.fの場合の染着濃度、反射率(カッコ内、%)

キャリアー 使用量 物質名	5%	8%	12%	15%
DPS	5.25 (15.4)	5.86(13.75)	5.75(13.89)	5.98(13.55)
$\text{DiNO}_2\text{-DPS}$	4.40(18.16)	4.11(19.48) 4.34(18.32)	4.55(16.63)	4.86(16.58)
$\text{DiNH}_2\text{-DPS}$	3.94 (20.3)	4.07(19.71)	4.14(19.48)	4.10(19.34)
DiHO-DPS	4.12(19.61)	4.86(16.59)	4.06(19.67) 3.82(20.97)	4.06(19.65)
ヘキサヒドロ 無水フタル酸	4.24(18.51)	3.94(20.31)	3.85(20.61)	3.93(20.62)

表3 青色染料3% o.w.fの場合の染着濃度, 反射率(カッコ内, %)

キャリアー 使用量 物質名	5%	8%	12%	15%
DPS	12.76(6.35)	11.91(6.80) 14.72(5.55)	13.06(6.23)	13.20(6.18)
DiNO ₂ -DPS	9.62(8.39)	11.02(7.39)	10.64(7.46)	9.16(8.79)
DiNH ₂ -DPS	10.97(7.37) 10.10(7.97)	9.33(8.67)	9.66(8.41)	9.99(8.10)
DiHO-DPS	9.08(8.87)	10.79(7.55)	10.34(7.94) 9.41(8.62)	11.26(7.23)
ヘキサヒドロ 無水フタル酸	10.81(7.50)	10.08(8.05)	10.06(8.10)	9.64(8.40)

表4 青色染料6% o.w.fの場合の染着濃度, 反射率(カッコ内, %)

キャリアー 使用量 物質名	5%	8%	12%	15%
DPS	14.44(5.61)	13.42(5.96) 14.81(5.01)	14.44(5.60)	16.11(5.07)
DiNO ₂ -DPS	11.09(7.25)	10.95(7.47) 11.74(6.91)	12.51(6.46)	12.94(6.29)
DiNH ₂ -DPS	12.17(6.65)	12.26(6.60)	10.62(7.56)	10.39(7.75)
DiHO-DPS	11.17(6.95)	10.91(7.43) 10.46(7.71)	11.33(7.18)	11.93(6.78)
ヘキサヒドロ 無水フタル酸	12.75(6.41)	11.81(6.91)	11.34(6.75)	10.90(7.61)

表5 黒色染料8% o.w.fの場合の染着濃度, 反射率(カッコ内, %)

キャリアー 使用量 物質名	5%	8%	12%	15%
DPS	22.45(3.64)	19.58(4.16)	22.73(3.6)	23.39(3.48)
DiNO ₂ -DPS	13.88(5.83)	12.97(6.19) 16.18(5.01)	13.51(6.23) 14.99(5.43)	14.79(5.72)
DiNH ₂ -DPS	15.01(5.41)	17.68(4.58) 11.88(6.81)	16.61(4.88)	16.00(5.05)
DiHO-DPS	15.30(5.30)	15.92(5.10)	16.24(4.95)	13.94(5.84) 13.92(5.77)
ヘキサヒドロ 無水フタル酸	15.61(5.18)	15.67(5.12)	15.41(5.25)	15.97(5.04)

キャリアー染色におけるキャリアー使用量と染着率との関係は大略3つのタイプに分類

されることが知られている。²⁾ すなわちキャリアーがある量以上になると染着率は大体一定になり、濃度を増しても染着率が変らなくなる(A)型と、ある濃度のところに染着の最大値があり、それ以上使用すると染着率が比例して下降する(B)型、キャリアー使用量に比例して染着率が増加する(C)型である。実際の染色に際してどのようなタイプの結果となるかは、化合物の性質、染料の種類、染色条件、ポリエステル繊維の物性など物理的・化学的要因がからんでいて予測しがたく、本研究に用いた化合物の場合も前述のとおり実験回数が少ないので断定できないが、得られたデータにより分類してみると表6のようになる。

表6

染料使用量 物質名	赤3%	赤6%	青3%	青6%	黒8%
DPS	C型	C型	C型 8% min. max.	C型 8% min.	C型 8% min.
DiNO ₂ -DPS	A型)	A型	B型 8% max.	C型 8% min.	BA型 8% max.
DiNH ₂ -DPS	A型	A型	? 5% max.	B型 8% max.	? 8% min. max.
DiHO-DPS	? 8% min.	B型 8% max.	? 8% max.	A型 8% min.	B型 12% max.
ヘキサヒドロ 無水フタル酸	B型 5% max.	B型 5% max.	B型 5% max.	B型 5% max.	A型

DPSはいずれの場合もC型とみなせるが、青と黒の場合にキャリアー使用量8%のところに最高、最低の異常値がみられる。DiNO₂-DPSは一定の型とならないが、やはり8%に異常値があらわれる。DiNH₂-DPSとDiHO-DPSはどちらもA型、B型およびどれとも言えないグラフとなるが、やはり8%のところに異常値がみられる。前述の各物質の溶解性を考慮すると、溶解性の著しく小さい前2者は比較的単調なグラフとなるが、後2者は親水性のアミノ基やヒドロキシル基を分子内に持つため溶解性が格段に大きいとい

表7 DPSの大粒のキャリアーの場合の
染着濃度, 反射率 (カッコ内, %)

染料	キャリアー使用量	
	5 %	12 %
赤 3 %	4.52(17.14)	4.97(16.24)
青 3 %	11.81(6.84)	12.36(6.56)
黒 8 %	18.51(4.41)	19.95(19.90)

表8 赤色染料3%o.w.fの場合の染着濃度、反射率
(カッコ内、%)

物質名	キャリアー使用量					
	2.1	2.32%	3%	5%	8%	12%
ヘキサヒドロ フタル酸	-	-	-	3.83 (20.80)	-	-
DOP	-	4.61 (17.60)	4.76 (17.12)	4.87 (16.53)	4.92 (16.38)	4.89 (16.47)
DOP+乳化剤	4.65 (17.13)	-	5.17 (15.87)	4.86 (16.70)	-	4.46 (18.20)

表9 赤色染料6%o.w.fの場合の染着濃度、
反射率 (カッコ内、%)

物質名	キャリアー使用量		
	5 %	8 %	12 %
ヘキサヒドロ フタル酸	—	3.750 (21.44)	3.890 (20.64)
DOP+乳化剤	5.26 (15.35)	—	—

表10 青色染料3%o.w.fの場合の染着濃度、
反射率 (カッコ内、%)

物質名	キャリアー使用量
	5 %
DOP	12.28(6.68)
DOP+乳化剤	13.11(6.28)

う性質のためか、原因不明のバラツキをしめす。ヘキサヒドロ無水フタル酸はDPS系化合物とは全く異なる化学構造を持ち、かつ溶解性も大きいのでバラツキは小さく、使用量5%あるいはそれ以下に染着率のピークがあるものと考えられる。なお前述したごとくヘキサヒドロ無水フタル酸はボイル染色中に加

表11

染料使用量 キャリアー使用量 物質名	赤 3 %			赤 6 %		
	5 %	10 %	15 %	5 %	10 %	15 %
m-NO ₂ -Ap	4.77 (16.72)	5.68 (13.96)	5.88 (13.67)	4.95 (16.43)	6.12 (13.22)	7.10 (11.48)
p-NO ₂ -Ap	5.13 (15.93)	5.64 (14.41)	5.92 (13.73)	5.50 (14.95)	6.43 (12.72)	7.25 (11.19)
ネオトンC	5.52 (14.81)	—	—	5.98 (13.59)	—	7.64 (10.59)
テトロシンK	—	—	—	6.03 (13.49)	—	6.69 (11.99)

表12

染料使用量 キャリアー使用量 物質名	青 3 %			青 6 %		
	5 %	10 %	15 %	5 %	10 %	15 %
m-NO ₂ -Ap	12.80 (6.39)	16.80 (4.91)	17.43 (4.74)	15.55 (5.28)	18.34 (4.46)	20.43 (4.03)
p-NO ₂ -Ap	14.79 (5.51)	15.33 (5.30)	16.63 (4.93)	14.61 (5.45)	19.46 (4.25)	19.86 (4.11)
ネオトンC	15.02 (5.41)	—	—	17.56 (4.65)	—	21.13 (3.85)
テトロシンK	—	—	—	17.76 (4.56)	—	19.41 (4.19)

表13

染料使用量 キャリアー使用量 物質名	黒 8 %	
	5 %	15 %
ネオトンC	25.114 (3.25)	27.294 (3.03)
テトロシンK	23.635 (3.48)	23.959 (3.89)

水分解してヘキサヒドロフタル酸となり、これがキャリアーとなっている可能性もあるので、酸そのものについてもキャリアー能をしらべたが(表8, 表9), 酸無水物には幾分劣るので、表1~表5の結果は無水物の寄与が大部分と考えられる。

黒色染めには赤色染料1/3, 青色染料1/3, 黄色染料1/3の混合染料を用いているので、DPS系化合物でこの場合にキャリアー使用量8%のところに最高, 最低の数値があらわれるのは、黄色の場合は不明であるが、赤と青3%に近いところの結果が総合されてあらわれていると考えるところとつじつまが合う。ヘキサヒドロ無水フタル酸の場合は、赤, 青がやはり2.7%なので、キャリアー使用量を5%以上にしても、最高の5%の時と変わらずA型

になったものと考えられる。いずれにしてもDPS系化合物をキャリアーに用いた場合に、使用量8%付近に特異な点があらわれることが実験でわかったが、その理由は不明である。

表1～表5の結果からDPSが最もキャリアー能が高いことがわかったが、使用したDPSは粗DPSを減圧蒸留して精製したものを粉碎したもので、粒度には大きなバラツキがある。実験に使用したDPSはメノウの乳鉢でよくすりつぶしたものであるが、DPSのように溶解度の小さいものは限られた染色時間内では、粒子の表面積とキャリアー能の間には大きな相関関係があるものと考えて、DPSの大きな粒をよりわけて、すりつぶさないで行なった実験結果を表7にまとめた。表1～表5の結果と対比して、キャリアー能が低下していることがわかる。この結果から溶解度が小さく、融点が100°Cより高い結晶性物質をキャリアーとして使用する場合には、粒度に注意する必要があることがわかった。

フタル酸ジエチル、ポリエステル原料のテレフタル酸ジメチルなどは従来からキャリアー能があることが知られているが、分子量が大きく、主としてポリ塩化ビニルの可塑剤として広く使用されているフタル酸ジオクチル(DOP)については報告がない。そこで高分子物質という点では同じであるポリエチレンテレフタレートにもDOPは親和性をもち、その分子間に入りこんでキャリアー能を呈することが予想されたので実験をしてみた結果を表8～10に示した。例えばDOP単独で使用した場合、使用量5%のところでは表8、表10の結果と表1、表3を比較するとDPSについてキャリアー能が大きいことがわかる。ただDOPは沸点が高く、水に不溶であることと、ポリエチレンテレフタレートにもとくに親和性が大きいいためか、染色後のソーピングによっても、使用量5%以上では染布よりの除去が困難であったので使用量をへらしてみたが、表8にみられるようにキャリアー能

は大きい。また市販の乳化剤ソルポール32と1:1の混合物を作りテストした結果、ソーピングによる除去は楽となり、キャリアー能も略DPSに匹敵する結果が得られた。

次に第1報でキャリアー能の大きかったm—およびp—ニトロアセトフェノンを本報と同じ装置を用いてテストし、市販のキャリアーネオトンC、テトロシンKについても実験した結果を表11～13に示した。この結果を第1報とくらべてみると、m—、p—体とも一段すぐれた結果となっていて、予想通りであったが、やはり市販品よりは劣っていることがわかった。

耐光堅牢度はDPS、 DiNO_2 —DPS、 DiNH_2 —DPS、 DiHO —DPS、ヘキサヒドロ無水フタル酸を用いた全染色布について行なったが、 DiNO_2 —DPSの場合に黒っぽく変色した以外はほとんど変化なく耐光堅牢度は問題ないといえよう。この時のブルースケールは6級でもわずかに退色していた。

IV ま と め

Ⅲの実験結果を要約すると以下のようなる。

1. あらたに試験した物質はすべてキャリアー能があり、耐光堅牢度も大きかった。
2. 第1報ではニトロ誘導体が最大のキャリアー能を示したが、本報ではむしろ母体化合物であるDPSが誘導体よりはすぐれていて、キャリアー能と置換基との関係は簡単ではないことがわかった。
3. ポリ塩化ビニルの可塑剤であるDOPはキャリアー能が大きく、使用法を検討すれば有望な物質である。
4. 市販品に匹敵できる物質はなかった。

V 付 記

本報告は教育部初等教育課程家庭専修昭和56年度卒業の齊藤久子、進士芳美、田辺香代子、羽賀京子、堀 玲子の諸姉が卒業研究

として行なった実験をまとめたものである。

引用文献

1) 平 進一：分散染料用新キャリアーの研

究(第1報), 文教大学教育学部紀要第15集(1981),
P91

2) 根本嘉郎, 境 久義, 勝又 秀：キャリアー
染色の理論と実際, P49, 繊維研究社, 1971