

分散染料用新キャリアーの研究 (第3報)

平 進 一 ・ 島 田 絹 代

Studies of New Carriers for Dyeing by Disperse Dyes (3)

Shin-ichi Taira, Kinuyo Shimada

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は世界的に大量に消費されているが、その染色はポリエチレンテレフタレートの特性から、高温加圧染色またはキャリアー染色法などが使用されており、省エネルギーの点では有利なキャリアー染色法にもいくつかの問題点があることは第1報¹⁾で述べたとおりである。そこでこれらの問題点のなるべく少ないキャリアーを第1報¹⁾、第2報²⁾に続いて探索を進めた。本報では安価なことを第1条件に、スルホラン法で知られるBTX (石油化学で生成するベンゼン、トルエン、キシレン) 抽出溶剤のスルホラン (テトラメチレンスルホン)、トルエン異性化の際に副生するメシチレン (1,3,5-トリメチルベンゼン) とその異性体のプソイドキュメン (1,2,4-トリメチルベンゼン)、ポリカーボネート、エポキシ樹脂などの原料として使われているビスフェノールA、プロピレンとベンゼンから石炭酸とアセトンを生産するキュメン法の中間体キュメン (イソプロピルベンゼン)、その際副生するアセトフェノンを3量化した1,3,5-トリフェニル

ベンゼンと水素化して得られる α -フェニルエチルアルコールおよびその異性体の β -フェニルエチルアルコール、キュメンが脱水素されて副生すると考えられる α -メチルスチレン、イソプロピル基が2個置換したm-およびp-ジイソプロピルベンゼンとジイソプロピルベンゼン (主としてm-, p-の混合物) を選んで実験を行なった。

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 (帝人テトロン、円形中空糸混織のダブルニット)。約6×6cmの布4枚を2ヶ所糸留めして使用 (約3.5g)。

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

キャリアー：ビスフェノールA、スルホラン、 α -フェニルエチルアルコール (アセトフェノンをNaBH₄で還元して合成)、 β -フェニルエチルアルコール、メシチレン、1,3,5-トリフェニルベンゼン、プソイドキュメン、キュメン、 α -メチルスチレン、m-ジイソプロピルベンゼン (試薬特級)、p-ジ

イソプロピルベンゼン (試薬特級), ジイソプロピルベンゼン (混合物, 試薬化学用).

2 実験条件

浴 比: 1:30 o. w. f (on the weight of fabrics).

染料濃度: 赤および青は各3%, 6% o. w. f, 黒は赤, 青, 黄の染料の等量混合物を8% o. w. fになるように計量して使用.

キャリアー量: 5%, 8%, 12%, 15%および18% o. w. f.

染色温度: 染浴の沸点 (約100°C)

染色時間: 室温から沸点に達するまで約30分, 沸点で90分.

後 処 理: 染色終了後試験布を200mlの水水道水で2回水洗, モノゲンユニ0.2%水溶液100ml中75°Cで15分間ソーピング, 200mlの水水道水で2回水洗後電熱乾燥機中150°Cで約15分間乾燥する.

3 実験方法

試験布の反射率を光電色差計 (光音精器, SD-41型) により測定してから, 重量をはかり, 約200mlの蒸留水にひたして気泡を除いておく. 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 of 攪拌子, 計算量の染料, キャリヤー, 蒸留水をいれてから, しばった試験布をいれる. リービヒ冷却器を還流用にとりつけたフラスコをホットプレート付マグネチックスタラにのせて, かきまぜ, 加熱を開始する. 約30分たつて沸とうしたら, そのまま90分間かきまぜながら染色を行い, 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 (4枚の試験布の表裏を測定して, 平均値をその実験の値とする).

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, 本研究では市販品と同等もしくはそれ以上のキャリアーをまず探索するという定性的な目的が第1であるので, 第1

報, 第2報と同様染色布の反射率から各染料についての相対染着濃度を計算して, 表2~表6にまとめた. また比較として, キャリヤーを使用しないで染色 (100°C, 100°C以下) した場合と, 100°C以下の温度でキャリアーを使用した実験結果を表1にしめた. なお考察しやすいよう, ビスフェノールA, α -フェニルエチルアルコール, β -フェニルエチルアルコール, スルホラン, メシチレンの結果を図1~図5に, 化学構造上からの類似としてメシチレン, 1,3,5-トリフェニルベンゼン, プソイドキュメンの結果を図6~図10に, キュメン, α -メチルスチレン, m-ジイソプロピルベンゼン, p-ジイソプロピルベンゼン, ジイソプロピルベンゼン (混合物) の結果を図11~図15にグラフ化した.

現在優秀なキャリアーとして市販されているものに o-フェニルフェノール, p-フェニルフェノールがあるが (第2報のネオトン c), 比較的高価なので, 化学構造が類似して安価なビスフェノールAを選んだ. 実験結果は赤色染料3%の時 (図1) にはキャリアー能は良かったが, その他の場合 (図2~図5) ではそれ程でもなく, 全体としては予期に反した結果となった.

第2報で報告したように芳香族のジフェニルスルホン (DPS) はすぐれたキャリアー能を示したので, 今回は同じスルホンであるが, 安価と思われる脂肪族環状のスルホランを選んで比較実験をした. 結果は予期に反してキャリアー能は低く, 使用量を増加するにつれて染着濃度が低下する傾向がみられる. この原因としては, スルホランはキャリアー能を有しているが, 水に完全に溶解するので, 濃度の増加につれて繊維内に運びこむ染料の量より, 運び出す染料の方が多くなるためと考えられる. キャリヤー能があることは濃度の低いところ, 温度の低いところではブランクより染着濃度が高いことからわかる (図1, 図4, 表1).

アセトフェノンはキャリアー能があることが知られているが、水に対して溶解性が低く水蒸気蒸留されるので、この欠点をなくすためカルボニル基を水素化してアルコール基とした α -フェニルエチルアルコールとその異性体である β -フェニルエチルアルコールのキャリアー能をテストした。結果は赤と青の染料においては β 体の方が α 体よりやゝすぐれているか、同等と思われるが(図1~図4)、黒の場合は α 体の方が格段に良好であった。これは赤、青、黄の染料濃度の低いところでは、水に対する溶解度が低い2級アルコールである α -フェニルエチルアルコールの方が染料の運び出しが相対的にすくないためかもしれない。また図3、図4のキャリアー量18%のところでは β -フェニルエチルアルコールの染着濃度が高くなっているのは、酸化されやすい1級アルコールである β 体が経時変化によって一部がフェニル酢酸に変化し、その影響によるものであろう(フェニル酢酸特有の臭気で確認)。

従来キシレンなどの芳香族炭化水素のキャリアー能は知られているが³⁾、アセトンの3量化や石油化学におけるトルエン、キシレン異性化の際に副生するメシチレン(1,3,5-トリメチルベンゼン)については不明であり、安価であろうということからとりあげた。結果は図1~図5にみるとおり、相当なキャリアー能を持っていることがわかった。そこで芳香族炭化水素に着目し、メシチレンの異性体であるプソイドキュメン(1,2,4-トリメチルベンゼン)と、1,3,5-トリフェニルベンゼンをまずとりあげて比較実験を行ない、図6~図10の結果を得た。この結果からメチル基が非対称に置換されたプソイドキュメンが対象性の良いメシチレンより格段にすぐれていることがわかった。これはおそらく立体障害の小さいプソイドキュメンの方が、メシチレンよりポリエステル繊維の内部にはいりこみ易いた

めか、分子内の電子密度の偏りによるものであろう。トリフェニルベンゼンの場合はプランクとほとんど差がないか、多少のキャリアー能がみられるが、トリフェニルベンゼンは水に不溶の融点170~1℃の結晶で、100℃では溶融しないので、染色中水に浮遊している状態であったことによると思われる。

プソイドキュメンがすぐれていることがわかったので、その異性体であるキュメン(イソプロピルベンゼン)、イソプロピル基を2個もっているm-, p-ジイソプロピルベンゼン、ジイソプロピルベンゼンの混合物とキュメン法の副生物である α -メチルスチレンを用いて実験を行った(図11~15)。図でわかるように赤色染料の場合にグレードの低い化学用試薬であるジイソプロピルベンゼンの混合物(他の不純物が混入している可能性がある)がやゝ良好であったが(図11, 図12)、イソプロピル基が1個であるか、2個であるか、またその置換位置による差はそれほど顕著でなく4物質とも略同じで、メシチレンと同等もしくは、やゝ劣るキャリアー能をしめた。これらに対してキュメンが脱水素されて、不飽和結合を持つ α -メチルスチレンは格段にキャリアー能が高く、略プソイドキュメンと同等の能力であった。

IV ま と め

以上要約して以下の結論を得た。

1. 芳香族炭化水素のキャリアー能は高く、特に分子内電子の偏在がキャリアー能と関係が深そうである。
2. プソイドキュメンと α -メチルスチレンのキャリアー能が高い。
3. ビスフェノールAは予期に反した結果であった。
4. スルホランのキャリアー能は見掛上低い方が、用途によっては面白い使い道があるかもしれない。
「がある。」
5. テストした物質はすべてキャリアー能

表1 キャリヤーなし、キャリヤー5% o. w. f の場合の染着濃度、
反射率(カッコ内、%) : 染色温度

物質名	赤色染料 3% o. w. f	赤色染料 6% o. w. f	青色染料 3% o. w. f	青色染料 6% o. w. f
なし	3.85 (20.86) : 100°C	—	9.57 (8.48) : 100°C	11.01 (7.38) : 100°C
なし	3.02 (26.45) : 92.5°C	3.97 (20.25) : 92.5°C	6.12 (13.21) : 92.5°C	—
ビスフェノール A	3.1 (25.83) : 90°C	—	—	—
α -フェニルエ チル アルコール	—	—	6.75 (12.00) : 92.5°C	—
メシチレン	3.6 (22.30) : 89°C	—	—	—
スルホラン	—	—	9.10 (8.91) : 84.5°C	—

表2 赤色染料3% o. w. f の場合の染着濃度、反射率(カッコ内、%)

キャリヤー 使用量 物質名	5 %	8 %	12 %	15 %	18 %
ビスフェノールA	4.33 (18.64)	4.45 (18.12)	4.98 (16.26)	5.21 (15.53)	5.35 (15.11)
α -フェニルエチル アルコール	4.03 (19.94)	4.12 (19.51)	4.30 (18.73)	4.50 (17.92)	4.90 (16.47)
β -フェニルエチル アルコール	4.18 (19.27)	4.31 (18.70)	4.50 (17.92)	4.62 (17.44)	4.73 (17.06)
スルホラン	3.93 (20.45)	3.86 (20.83)	3.76 (21.35)	3.85 (20.87)	3.81 (21.09)
メシチレン	4.40 (18.33)	4.38 (18.40)	4.53 (17.76)	4.90 (16.46)	4.86 (16.63)
1,3,5-トリフェニル ベンゼン	3.79 (21.51)	3.84 (21.19)	3.87 (21.04)	3.94 (20.68)	— —
プソイドキュメン	4.98 (16.41)	5.04 (16.22)	5.46 (14.98)	5.69 (14.39)	— —
キュメン	4.44 (18.38)	4.56 (17.91)	4.56 (17.91)	4.74 (17.23)	— —
α -メチルスチレン	4.94 (16.54)	5.45 (15.03)	5.77 (14.20)	5.87 (13.95)	— —
m-ジイソプロピル ベンゼン	4.42 (18.49)	4.42 (18.48)	4.70 (17.40)	5.07 (16.13)	— —
p-ジイソプロピル ベンゼン	4.44 (18.41)	4.61 (17.73)	4.83 (16.91)	4.92 (16.61)	— —
ジイソプロピル ベンゼン(混合物)	4.49 (18.18)	4.75 (17.21)	5.10 (16.03)	5.25 (15.59)	— —

表3 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 \ キャリヤー 使用量	5 %	8 %	12 %	15 %	18 %
ビスフェノールA	4.24 (19.03)	4.43 (18.24)	4.98 (16.21)	5.46 (14.75)	5.69 (14.19)
α -フェニルエチル アルコール	4.04 (19.89)	4.29 (18.77)	4.47 (18.04)	4.68 (17.24)	4.95 (16.29)
β -フェニルエチル アルコール	4.33 (18.59)	4.57 (17.65)	4.93 (16.36)	4.86 (16.59)	4.98 (16.21)
スルホラン	4.05 (19.88)	4.12 (19.54)	4.04 (19.91)	3.88 (20.70)	3.92 (20.53)
メシチレン	4.63 (17.36)	4.69 (17.23)	5.61 (14.35)	5.82 (13.92)	5.99 (13.46)
1,3,5-トリフェニル ベンゼン	4.08 (19.99)	4.05 (20.15)	4.11 (19.84)	4.13 (19.73)	—
プソイドキュメン	5.40 (15.16)	5.42 (15.09)	5.87 (13.95)	6.41 (12.79)	—
キュメン	4.52 (18.08)	4.70 (17.38)	5.05 (16.20)	5.05 (16.19)	—
α -メチルスチレン	4.94 (16.56)	5.94 (13.79)	6.10 (13.44)	6.53 (12.55)	—
m-ジイソプロピル ベンゼン	4.82 (16.96)	4.80 (17.03)	4.91 (16.66)	5.35 (15.31)	—
p-ジイソプロピル ベンゼン	4.90 (16.70)	4.80 (17.01)	5.12 (15.99)	5.47 (14.98)	—
ジイソプロピル ベンゼン (混合物)	4.79 (17.06)	5.20 (15.74)	5.57 (14.69)	5.58 (14.68)	—

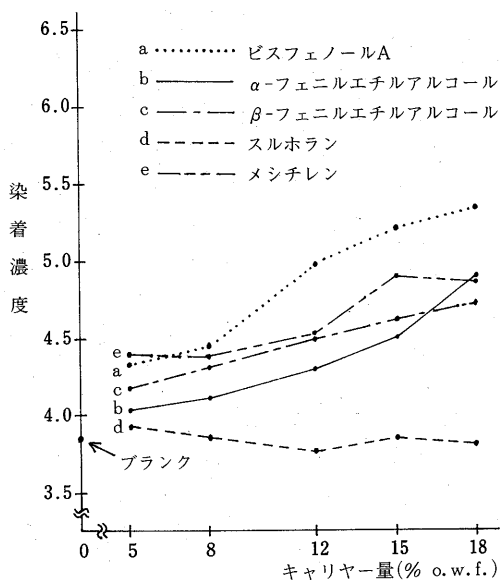


図1 赤色染料 3% o.w.f.

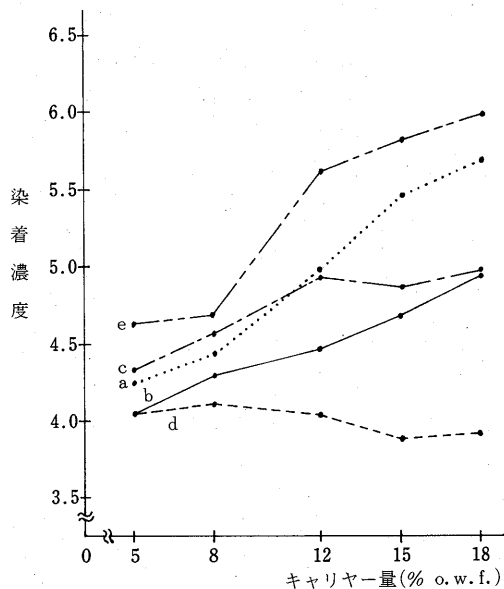


図2 赤色染料 6% o.w.f.

表4 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 \ キャリヤー 使用量	5 %	8 %	12 %	15 %	18 %
ビスフェノールA	10.68 (7.59)	11.12 (7.25)	11.44 (7.12)	12.50 (6.54)	12.90 (6.27)
α -フェニルエチル アルコール	9.90 (8.20)	10.86 (7.48)	11.49 (7.07)	12.20 (6.66)	12.02 (6.76)
β -フェニルエチル アルコール	11.02 (7.37)	10.80 (7.52)	10.74 (7.56)	11.76 (6.91)	13.80 (5.89)
スルホラン	9.46 (8.58)	9.45 (8.59)	9.90 (8.20)	9.20 (8.85)	10.88 (7.46)
メシチレン	12.50 (6.46)	12.70 (6.38)	13.32 (6.05)	13.54 (5.99)	13.54 (5.98)
1,3,5-トリフェニル ベンゼン	10.20 (8.06)	9.63 (8.54)	10.28 (7.99)	9.94 (8.27)	— —
プソイドキュメン	12.82 (6.42)	14.43 (5.71)	15.22 (5.41)	15.08 (5.46)	— —
キュメン	12.01 (6.85)	12.24 (6.72)	13.31 (6.18)	13.50 (6.09)	— —
α -メチルスチレン	13.93 (5.91)	14.22 (5.79)	15.37 (5.35)	15.59 (5.28)	— —
m-ジイソプロピル ベンゼン	11.93 (6.89)	12.77 (6.44)	12.71 (6.48)	12.69 (6.48)	— —
p-ジイソプロピル ベンゼン	11.70 (7.03)	12.39 (6.64)	12.88 (6.39)	12.54 (6.56)	— —
ジイソプロピル ベンゼン(混合物)	11.82 (6.96)	12.92 (6.37)	12.51 (6.58)	13.03 (6.31)	— —

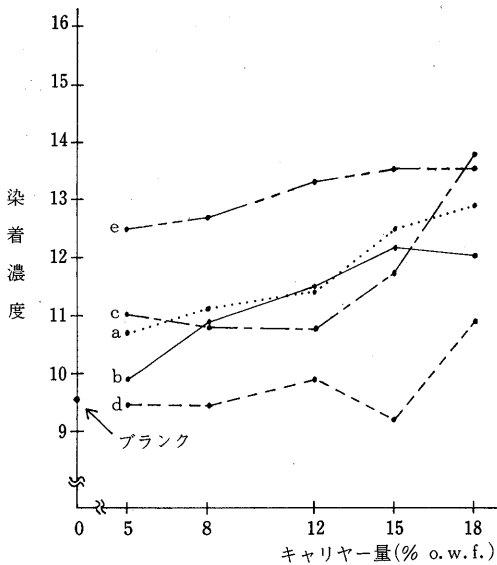


図3 青色染料 3% o.w.f.

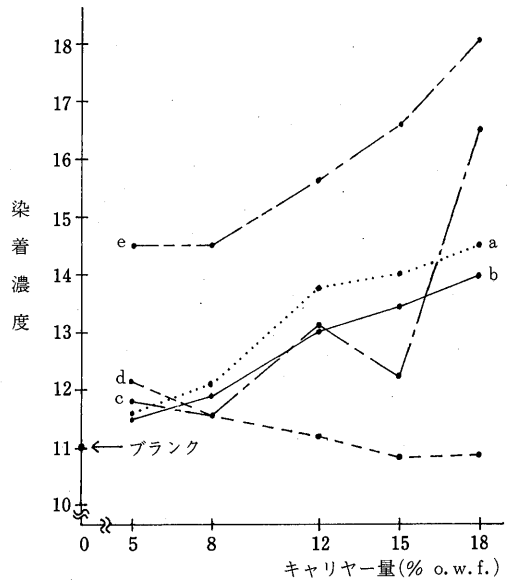


図4 青色染料 6% o.w.f.

表5 青色染料6% o.w.f の場合の染着濃度, 反射率 (カッコ内, %)

物質名 \ キャリヤー 使用量	5 %	8 %	12 %	15 %	18 %
ビスフェノールA	11.60 (7.03)	12.12 (6.71)	13.78 (5.91)	14.01 (5.82)	14.52 (5.56)
α -フェニルエチル アルコール	11.50 (7.06)	11.89 (6.83)	13.04 (6.23)	13.43 (6.05)	13.99 (5.81)
β -フェニルエチル アルコール	11.81 (6.88)	11.57 (7.02)	13.11 (6.20)	12.23 (6.64)	16.49 (4.93)
スルホラン	12.14 (6.69)	11.56 (7.03)	11.20 (7.25)	10.83 (7.05)	10.88 (7.46)
メシチレン	14.52 (5.57)	14.52 (5.55)	15.63 (5.20)	16.59 (4.89)	18.07 (4.53)
1,3,5-トリフェニル ベンゼン	12.01 (6.85)	12.19 (6.75)	11.96 (6.88)	12.41 (6.63)	— —
プソイドキュメン	16.26 (5.06)	16.63 (4.95)	17.59 (4.68)	19.61 (4.20)	— —
キュメン	14.25 (5.78)	14.53 (5.66)	15.72 (5.24)	16.30 (5.05)	— —
α -メチルスチレン	17.59 (4.68)	17.47 (4.71)	18.99 (4.34)	20.92 (3.94)	— —
m-ジイソプロピル ベンゼン	14.71 (5.59)	15.44 (5.33)	15.46 (5.33)	15.91 (5.18)	— —
p-ジイソプロピル ベンゼン	14.68 (5.61)	15.44 (5.33)	16.16 (5.09)	15.91 (5.18)	— —
ジイソプロピル ベンゼン (混合物)	14.19 (5.80)	14.30 (5.76)	15.68 (5.25)	16.10 (5.11)	— —

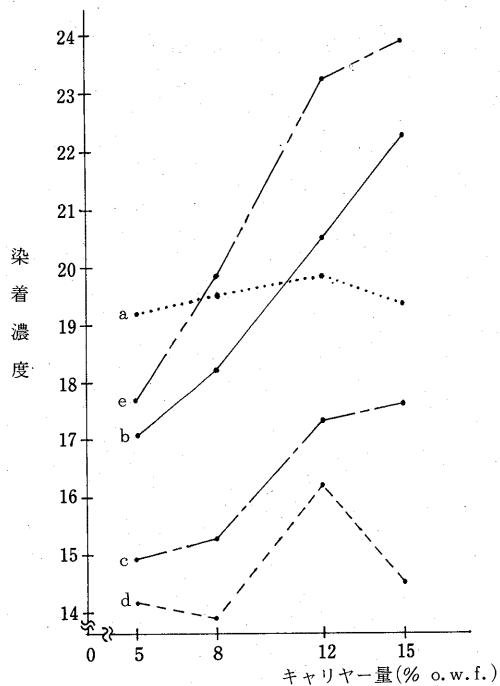


図5 黒色染料8% o.w.f.

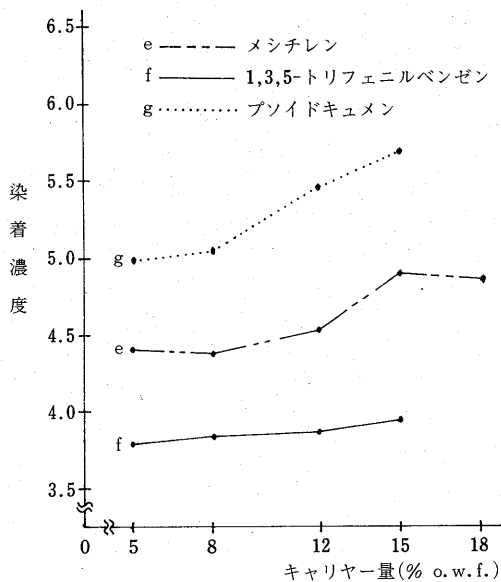


図6 赤色染料3% o.w.f.

表6 黒色染料8% o.w.f の場合の染着濃度, 反射率 (カッコ内, %)

物質名 \ キャリヤー 使用量	5 %	8 %	12 %	15 %
ビスフェノールA	19.18 (4.24)	19.51 (4.17)	19.84 (4.11)	19.36 (4.15)
α -フェニルエチル アルコール	17.05 (4.77)	18.20 (4.47)	20.49 (3.97)	22.29 (3.67)
β -フェニルエチル アルコール	14.94 (5.44)	15.31 (5.31)	17.34 (4.69)	17.64 (4.61)
スルホラン	14.20 (5.73)	13.92 (5.84)	16.22 (5.01)	14.52 (5.60)
メシチレン	17.68 (4.57)	19.84 (4.14)	23.25 (3.49)	23.93 (3.42)
1,3,5-トリフェニル ベンゼン	16.16 (5.09)	14.04 (5.86)	14.39 (5.72)	15.51 (5.31)
プソイドキュメン	21.79 (3.78)	23.71 (3.48)	24.69 (3.34)	24.87 (3.31)
キュメン	18.43 (4.46)	20.03 (4.11)	20.89 (3.94)	22.19 (3.71)
α -メチルスチレン	21.29 (3.87)	23.08 (3.57)	24.37 (3.38)	24.59 (3.35)
m-ジイソプロピル ベンゼン	19.64 (4.19)	20.49 (4.02)	20.97 (3.93)	22.19 (3.71)
p-ジイソプロピル ベンゼン	19.38 (4.25)	20.75 (3.97)	21.19 (3.89)	21.50 (3.83)
ジイソプロピル ベンゼン (混合物)	19.91 (4.14)	20.64 (3.99)	20.43 (4.03)	20.79 (3.96)

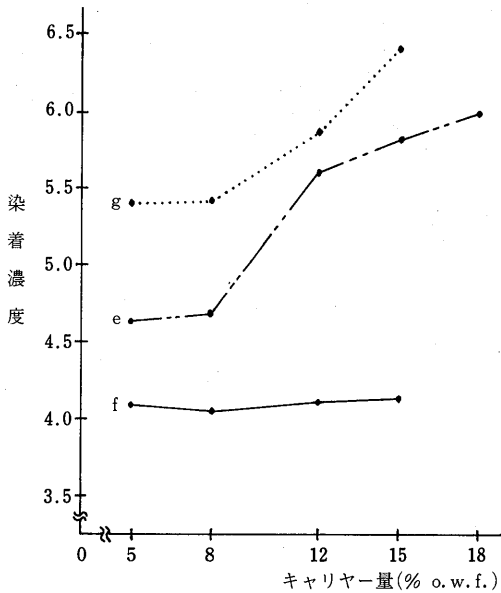


図7 赤色染料 6% o.w.f.

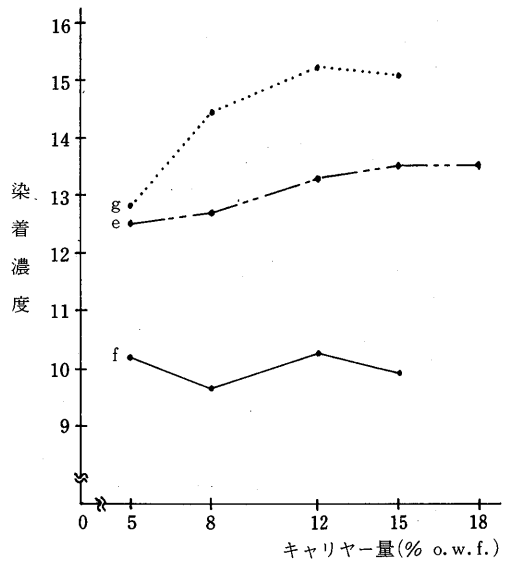


図8 青色染料 3% o.w.f.

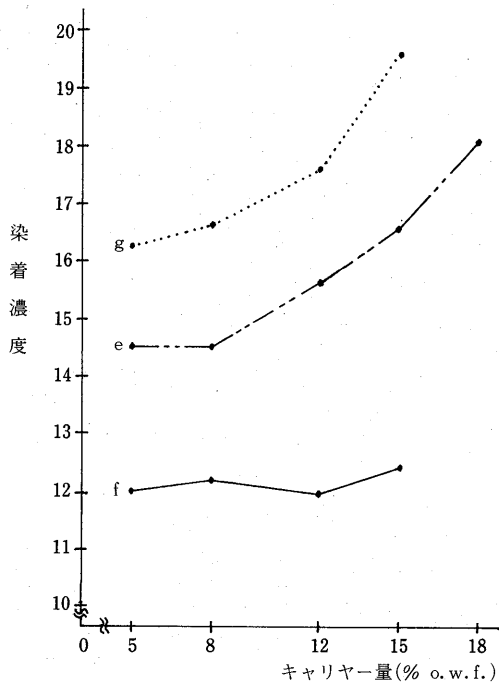


図9 青色染料 6% o. w. f.

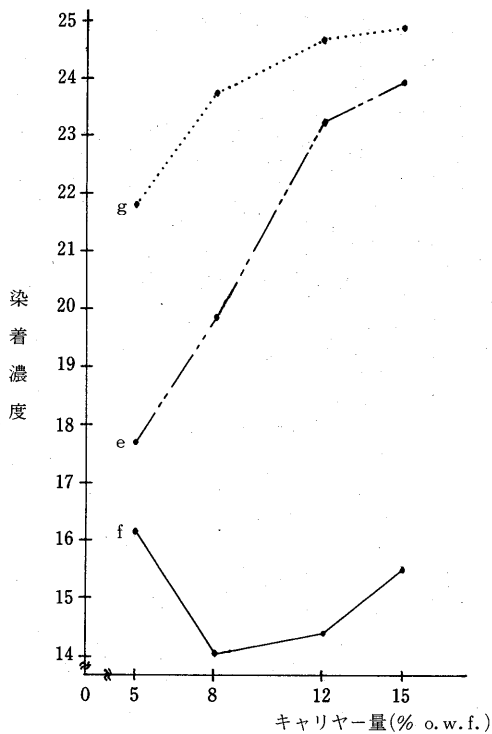


図10 黒色染料 8% o. w. f.

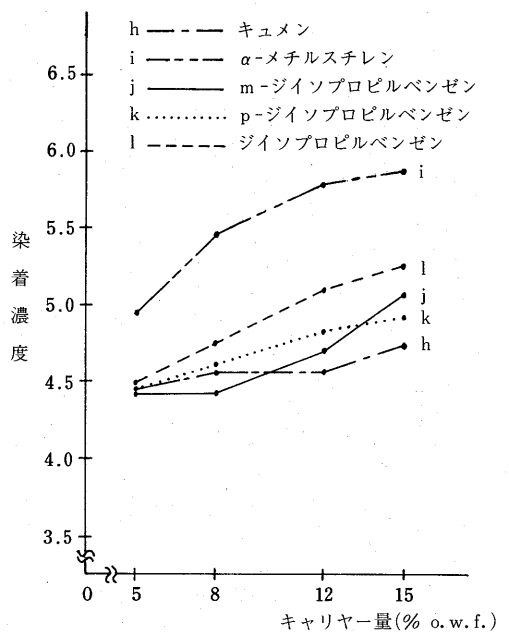


図11 赤色染料 3% o. w. f.

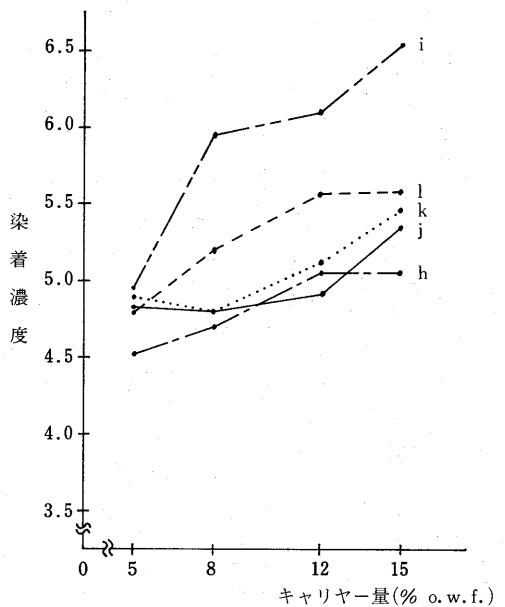


図12 赤色染料 6% o. w. f.

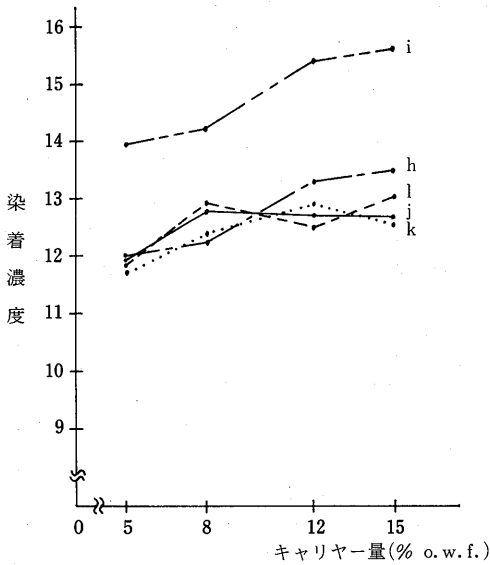


図13 青色染料 3% o. w. f.

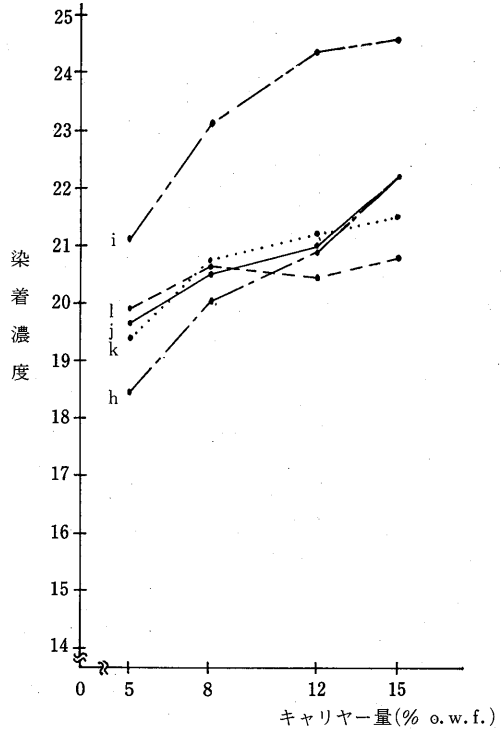


図15 黒色染料 8% o. w. f.

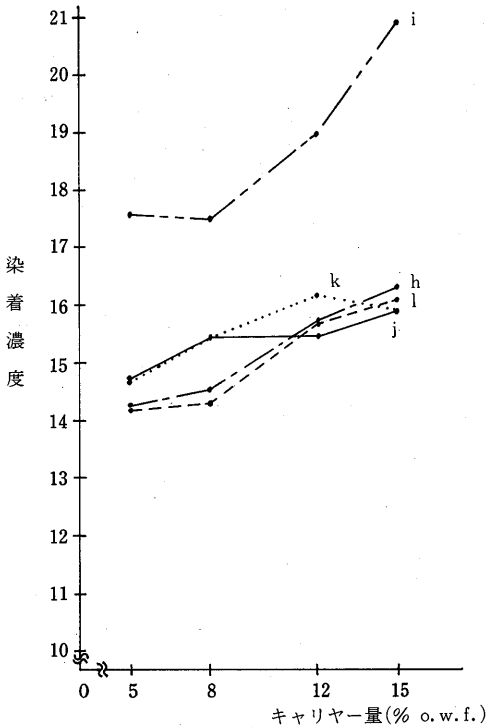


図14 青色染料 6% o. w. f.

V 付 記

本報告の化合物のうち、スルホラン、メシチレン、 α -および β -フェニルエチルアルコール、ビスフェノールAについては教育学部初等教育課程家庭専修昭和57年度卒業の大江真規子、木村あけみ、桐原美千代、久保真知子の諸姉が卒業研究として実験を担当した。

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) 平 進一：分散染料用新キャリアーの研究 (第2報), 文教大学教育学部紀要第16集 (1982), P74
- 3) 根本嘉郎, 境 久義, 勝又 秀：キャリアー染色の理論と実際, P8, 繊維研究社, 1971