(昭和 36 年 7 月 1 日受理)

ポリエステル繊維の高温染色における染色助剤の研究

第 1 報

第 2 報 高温における染料分散剤としての α -スルホ脂肪酸塩類

東海製油工業株式会社 永田 章・水野通雄

名古屋大学工学部 今堀精一・木村和三郎

STUDIES ON THE DYEING ASSISTANTS IN HIGH TEMPERATURE
DYEING OF POLYESTER FIBER (I) (II)

By Akira Nagata*, Michio Mizuno*, Seiichi Imahori** and Wasaburō Kimura**

* (Tōkai Seiyu Kōgyo Co., Ltd, Nagoya City, Japan)

** (Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya City, Japan)

(I)

Properties of dispersing agents in high temperature dyeing of polyester fiber have been studied.

In the high temperature dyeing tests of Tetron fiber with purified dispersion dyes under the addition of various surfactants at various pH values, alkyl sulfonates proved to be most suitable dispersant from the standpoint of stability, dye absorption, migration, giving good luster and vivid dyeings.

(II) PROPERTIES OF DISODIUM SALTS OF α -SULFO-FATTY ACIDS
AS DYE DISPERSING AGENTS AT HIGH TEMPERATURE

The dyeing tests of Tetron fiber with purified dispersion dyes at high temperature (130°C) under the addition of α -sulfo-fatty acid salts and several technical products have been carried out, and the absorption of dye, migration, tarring, color and luster of the dyeings observed. α -sulfo-fatty acid salts inhibited tarring completely. Moreover α -sulfo-palmitate gave better color and luster as compared with α -sulfo-laurate and proved to be the most satisfactory dyeing assistant for the high temperature dyeing of Tetron with dispersion dyes.

(Received July 1, 1961)

第 1 報

I. 緒 言

ポリエステル系合成繊維の高温染色に関しては多数の報告¹⁻⁴⁾があるが、分散染料による高温染色における染色助剤殊に染料分散剤の染色効果におよぼす影響に関する研究はほとんどない。また高温染色においては染色中にターリングをおこしてスポットを生じ、精練しても落ち難いという問題がしばしばおこる。これは分散染料中の分散剤および染浴に添加する助剤の影響、染料の分散度、染料と分散剤との化学反応などによると考えられるが高温染色でことに著しい。特にスポットの生じやすい染料は Red : Daianix Fast Red B, Yellow : Miketon Yellow YL, Blue : Resolin Blue FBL (Bayer) など

であり、これらの染料は単独で使用する場合にはスポットを生じ難いが染料を配合した場合、または染浴を酸性側にした場合でも往々スポットを生じる。スポット生成の原因ならびにその防止についての研究は従来まだ発表されていない。

Fern⁵⁾ はテリレンの高温染色においては染着率は酸性側染浴において高くなることを報告しており、また酸性側 pH で染色した方が被染物の色が冴え、光沢もよいことが知られている。

著者らはポリエステル繊維の高温染色における染色助剤の効果殊に分散染料に配合される染料分散剤および染浴に添加される分散剤の染色におよぼす影響を究明してスポット生成を防止する染色助剤を求めるために、精製

染料を用い、種々の界面活性剤添加の下に種々の pH でテトロン繊維の高温染色実験を行ない、染色率、マイグレーションを測定し、スポット生成、被染物の色沢を観察した。

II. 実 験

1. 実験装置

染色試験装置としてはガラス封管を用い染色試験では布および染液をアンプルに封入し、500cc のステンレスオートクレーブ中で加熱した。染色試験には内径 18mm, 長さ 10cm, マイグレーションには内径 12.5mm, 長さ 10cm の封管を使用した。

2. 実験材料

1) 分散染料

封管高温染色試験には次の 3 種の分散染料を溶剤より再結して供試した。

- (i) Daianix Fast Red B (ベンゾールより再結晶)
- (ii) Resolin Blue FBL (Bayer) (アセトン、ベンゾールより再結晶)
- (iii) Miketon Fast Yellow YL (ベンゾールより再結晶)

2) 繊維

テトロンタフター (東洋レーヨン) を高級アルコール硫酸エステル塩 0.5% 溶液で 50°C, 30min 精練後温湯で洗い、乾燥して使用した。

3. 実験に使用した分散剤

1) ラウリルスルホン酸ナトリウム

Strecker⁶¹⁾ の反応により合成した。すなわち 60g のラウリルクロライドを 300g の $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ とともに振とう式オートクレーブで 200°C, 8hr 加熱しえられた粗製品を 50% アルコールより再結晶した。収率 87% (理論値に対して)。

2) セチルスルホン酸ナトリウム

Strecker の反応により 60g のセチルクロライドおよび 300g の $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ より 1) と同様に製造した。収率 85% (理論値に対して)。

3) メチルナフタリンスルホン酸ナトリウム

メチルナフタリン 24.2g に濃硫酸 15g を 30°C にて分液漏斗より滴下し、30min 後温度を 80°C に上昇し、4hr かきまぜのち水酸化ナトリウムで中和沈殿を乾燥後無水アルコールで再結晶した。

4) ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム

ナフタリン 20g を 130°C に加熱し、96% 硫酸 20g を 30min に加え、160~165°C に 5hr たもち、9g の水を加え、80°C で 30% ホルムアルデヒド 10.6g を 80~85°C で加え、2hr 後 95°C に温度を上昇し、ホル

ムアルデヒド臭の消えるまで続ける。この間 20hr を要した。のち生石灰 3.5g を水 150g に溶解したものを加え、さらに水 40g を加え、生成した硫酸カルシウムの沈殿を口過する。この口液に 40% Be' 水酸化ナトリウム 3g, つぎに炭酸ナトリウム 6g で中和し口過する。口液を濃縮乾燥する。収量 24g。

5) ナトリウムオレイルメチルタウリド

メチルタウリンナトリウム塩 25% 溶液 49g (純粋品として 12.2g) をフラスコに入れて 10% 溶液をつくり、これに 33% 水酸化ナトリウム 8.8g をかきまぜながら添加し、24°C に冷却する。

オレイン酸クロライドは液面下においてしかも反応液が常にアルカリ性をたもつように平衡をたもちつつ水酸化ナトリウムとともに 3hr を要して注加し、注加終了後さらに 30min かきまぜを続ける。この間常にアルカリ性をたもつ。

つぎにこの反応物は徐々に 1hr を要して 50°C まで熱し、ここで 20% Be' 塩酸 2.7g で pH 7.2 にする。のち乾燥エチルアルコールで再結晶する。収量 91% (理論値に対して)。

6) ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム塩

ラウリルアルコールを硫酸化中和、エチルアルコールで再結晶して試料とした。

7) カルソレンオイル (I. C. I)

I. C. I. 製品カルソレンオイル (高度硫酸化油) をそのまま使用した。

8) イミダゾリン系両性活性剤

ヘプタデシルイミダゾリンにイセチオン酸を作用させてえたスルホン酸型両性活性剤をアセトン、アルコールより再結晶して供試した。

III. 実験結果

1. 実験に使用した分散剤の表面張力の測定

表面張力はデュヌイの表面張力計で 19°C, 0.25% 溶液で測定した。その測定値を表-1 に示す。

表-1

試 料	dyne/cm
ラウリルスルホン酸ナトリウム	31.5
セチルスルホン酸ナトリウム	36.8
メチルナフタリンスルホン酸ナトリウム	42.4
ナトリウムオレイルメチルタウリド	33.6
ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム	68.6

2. 実験に使用した分散剤の浸透力の測定

帆布#6 を使用しセミマイクロジスク強制沈降法により測定した。その測定値を表-2 に示す。

表-2

試 料	秒 数
ラウリルスルホン酸ナトリウム	25
セチルスルホン酸ナトリウム	37
メチルナフタリンスルホン酸ナトリウム	>1800
ナトリウムオレイルメチルタウリド	27
ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム	>1800

3. 染料の各種 pH 変化による安定性

染料の pH 変化による安定性を検討するために以下の実験を行なった。

Resolin Blue FBL	2% (o. w. f)
テトロン布のある場合	pH 7, 5.5, 3
テトロン布	0.2g
温 度	130°C
時 間	60 min
浴 比	1 : 50

テトロン布のない場合も条件は同じで封管を使用し、pH はガラス電極を使用して酢酸により pH を調製した。染色液は高温処理前と高温処理後エレクトロフォトメータ（日立製）を使用して光学密度を測定した。結果は各波長による光学密度には変化なく染料は pH を低下する場合（pH. 5.5, 3）変化のないことを認めた。

同様に Miketon Fast Yellow YL, Daianix Fast Red B も変化のないことを認めた。

4. 各種分散剤の pH 7, 5.5, 3 の 130°C における変化

使用分散剤

- 1) ラウリルスルホン酸ナトリウム
- 2) セチルスルホン酸ナトリウム
- 3) メチルスルホン酸ナトリウム
- 4) ナトリウムオレイルメチルタウリド
- 5) ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム塩
- 6) カルソレンオイル
- 7) ヘプタデシルミダゾリンにイセチオン酸を作用させてえたスルホン酸型両性活性剤
- 8) ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム

以上の分散剤を 1g/l 溶液とし 5cc をとり封管に入れ、130°C, 1hr 処理した結果カルソレンオイル、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム塩、両性活性剤は pH を 5.5 にすると分解して白濁した。これはスポットの原因になる。その他の活性剤は石灰セッケン分散試験により pH, 7, 5.5, 3 においてその分散能を比較した。

5. 各種分散剤の染着率の測定

使用染料

1) Daianix Fast Red B

2) Resolin Blue FBL

3) Miketon Fast Yellow YL

以後本報でのべる染料は全部再結晶品である。

実験に使用した分散剤

- 1) ラウリルスルホン酸ナトリウム
- 2) セチルスルホン酸ナトリウム
- 3) メチルナフタリンスルホン酸ナトリウム
- 4) ナトリウムオレイルメチルタウリド
- 5) ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム

以上の分散剤を使用し pH, 7, 5.5, 3 で実験を行なった。なお Miketon Fast Yellow YL は pH 5.5 において 110°C, 130°C, 140°C で測定した。この実験において最適染色温度は 130°C であることを認めた。表-3 にその結果を示す。染色後の残液はエレクトロフォトメータにより光学密度を測定し、染着率を計算した。

実験条件

染 料	2% o. w. f
可 染 物	テトロン布
温 度	130°C
時 間	60 min
分散剤濃度	2g/l
浴 比	1 : 50

表-3 Daianix Fast Red B の染着率
G-filter (数字は %)

分散剤の種類	染色温度		pH			
	100	130	140	5.5	7	5.5
ラウリルスルホン酸ナトリウム	7.1	66.7	66.2	66.7	81.8	
セチルスルホン酸ナトリウム	9.7	53.6	66.2	71.9	82.8	
メチルナフタリンスルホン酸ナトリウム	7.7	56.9	67.0	71.6	74.0	
ナトリウムオレイルメチルタウリド	6.8	63.6	70.0	72.6	74.5	
ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム	7.9	59.3	67.8	75.8	76.3	
ブ ラ ン ク	5.5	73.3	77.8	82.4	82.2	

Resolin Blue FBL の染着率を表-4 に、Miketon Fast Yellow YL の染着率を表5 に示す。

表-5 の結果より pH が低下すると染着率はよくなる。Daianix Fast Red B の染色で pH 7 ではセチルスルホン酸ナトリウムが染着率が小でナトリウムオレイルメチルタウリド、ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウムは大きい。また pH 5.5 ではラウリルスルホン酸ナトリウム、セチルスルホン酸ナトリウムが小さく、ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム、ナトリウムオレ

表-4 Resolin Blue FBL の染着率
YB filter (数字は %)

分散剤の種類	pH	7	5.5	3
ラウリルスルホン酸ナトリウム		83.5	85.2	85.4
セチルスルホン酸ナトリウム		83.9	84.4	84.6
メチルナフタリンスルホン酸ナトリウム		90.5	91.8	92.6
ナトリウムオレイルメチルタウリド		88.1	88.2	88.4
ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム		91.8	91.8	94.3
ブ ラ ン ク		91.3	91.5	93.7

表-5 Miketon Fast Yellow YL の染着率
B-filter (数字は %)

分散剤の種類	pH	7	5.5	3
ラウリルスルホン酸ナトリウム		86.7	90.5	91.7
セチルスルホン酸ナトリウム		80.9	82.2	84.0
メチルナフタリンスルホン酸ナトリウム		83.6	85.2	85.5
ナトリウムオレイルメチルタウリド		84.0	84.4	86.7
ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム		86.2	91.4	93.3
ブ ラ ン ク		93.3	93.6	93.7

イルメチルタウリドは大きい。pH 3 ではラウリルスルホン酸ナトリウムが小さく、ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウムが大きい。

Resolin Blue FBL, Miketon Fast Yellow YL においてもセチルスルホン酸ナトリウムが小さく、ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウムが大きい値を示している。

総括してアルキルスルホン酸ナトリウムは染着率が小さく、ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウムは大きい値を示している。染着率の点から考察してこれらの分散剤はいずれも染色助剤として使用できる。

6. 各種分散剤のマイグレーションの測定

染色布はおのおの次の染料で高温染色によって染色したテトロン布を用いた。

Daianix Fast Red B 2%

Resolin Blue FBL 2%

Miketon Fast Yellow YL 2%

試験方法は封管に染色布、白布をおのおの 0.1g 入れ次の条件でマイグレーションを行ない、染色布、移染布はホトボルトレフレクションメータで白度を測定し、なお染浴はエレクトロフォトメータで光学密度より染料濃度を測定した。

マイグレーションの条件は次のようである。

テトロン白布 0.1g

テトロン染色布 0.1g

pH 7

温 度 130°C

時 間 60 min

分散剤

2g/l

浴 比 1:50

液 5cc (染色布に対し)

使用分散剤

- 1) ラウリルスルホン酸ナトリウム
- 2) セチルスルホン酸ナトリウム
- 3) メチルナフタリンスルホン酸ナトリウム
- 4) オレイウムオレイルメチルタウリド
- 5) ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム

Daianix Fast Red B のマイグレーションの値を表-6に示す。

表-6 Daianix Fast Red B のマイグレーション
G-filter (数字は反射率)

分散剤の種類	染布	移染布	差
ラウリルスルホン酸ナトリウム	20.2	25.9	5.7
セチルスルホン酸ナトリウム	21.2	26.1	4.9
メチルナフタリンスルホン酸ナトリウム	21.1	28.5	7.4
ナトリウムオレイルメチルタウリド	22.2	29.8	7.6
ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム	22.3	27.9	5.6
ブ ラ ン ク	19.3	31.3	11.8

Resolin Blue FBL のマイグレーションの値を表-7に示す。

表-7 Resolin Blue FBL のマイグレーション
G-filter (数字は反射率)

分散剤の種類	染布	移染布	差
ラウリルスルホン酸ナトリウム	1.4	8.5	7.1
セチルスルホン酸ナトリウム	1.8	9.8	8.0
メチルナフタリンスルホン酸ナトリウム	1.6	8.8	7.2
ナトリウムオレイルメチルタウリド	1.5	10.5	9.0
ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム	1.8	11.1	9.3
ブ ラ ン ク	1.5	10.8	9.3

Miketon Fast Yellow YL のマイグレーションの値を表-8に示す。

表-8 Miketon Fast Yellow YL のマイグレーション
G-filter (数字は反射率)

分散剤の種類	染布	移染布	差	マイグレーションの浴に溶れ出した染料 g/l
ラウリルスルホン酸ナトリウム	41.0	43.3	2.3	0.086
セチルスルホン酸ナトリウム	43.8	45.5	1.7	0.134
メチルナフタリンスルホン酸ナトリウム	41.2	43.8	2.6	0.09
ナトリウムオレイルメチルタウリド	42.1	43.2	1.1	0
ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム	43.3	44.2	0.9	0.074
ブ ラ ン ク	42.5	43.5	1.0	0.184

以上の結果より Daianix Fast Red B ではセチルスルホン酸ナトリウム, Resolin Blue FBL ではラウリルスルホン酸ナトリウム, メチルナフタリンスルホン酸ナトリウム, セチルスルホン酸ナトリウムがよく, Mike-ton Fast Yellow YL では浴に染料が流れ出るいわゆる脱色効果が認められる。ナトリウムオレイルメチルタウリドはマイグレーション良好であるが浴には染料は流れ出ない。総括してセチルスルホン酸ナトリウムがよい結果を示している。

7. 石灰セッケン分散力試験⁵⁰⁾

各種分散剤 2g/l, 溶液 5cc を封管に入れ, 130°C, 1hr 加熱した後 125cc のフラスコに入れ, 2.3% オレイン酸カリウム溶液を入れてよく振とうし, これに 0.34 の塩化カルシウム溶液 25cc を入れる。15min 水浴上で加熱しその後グーテルツボで No. 4 のワットマンロ紙で吸引口過す。蒸留水 10cc でルツボとフラスコを3回洗う。ロ液は 2/100N 塩酸でキシロールシヤノールを指示薬として滴定した。その滴定数を表-9 に示す。

この滴定数は多いほど分散力はすぐれている。石灰セッケン分散性はナトリウムオレイルメチルタウリド, ラウリルスルホン酸ナトリウムが良好であり, ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウムをのぞき, pH 7, 5.5, 3 でいずれも滴定数は変化しないが, ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウムは pH を 3 にすると分散性が劣ってくる。これはスポット生成の一原因になる。もちろん染料の分散力は高温ではまた条件は異なるが分散力の一指標になる。

表-9 石灰セッケン分散力試験

分散剤の種類	pH		
	7	5.5	3
ラウリルスルホン酸ナトリウム	24.9	24.9	24.9
セチルスルホン酸ナトリウム	16.7	16.7	16.7
メチルナフタリンスルホン酸ナトリウム	18.6	18.6	18.6
ナトリウムオレイルメチルタウリド	44.5	44.5	44.5
ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム	10.3	10.3	7.0
ブ ラ ン ク	44.5		

IV. 総 括

(1) 分散染料によるテトロンの高温染色助剤殊に染料, 分散剤としてアルキルスルホン酸ナトリウム, メチルナフタリンスルホン酸ナトリウム, オレイルメチルタウリドは pH 7, 5.5 および 3 において安定で酸性においても分散力は低下せず, とくにアルキルスルホン酸塩はマイグレーション, 染色率, 被染物の色の冴え, 光沢から考察してポリエステル繊維の高温染色用分散染料の分散剤ならびに染色助剤として最も適当であることを認めた。

(2) ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウムは pH が 7, 5.5 では石灰セッケン分散力は良好であるが pH を 3 にすると分散力は低下してくる。

(3) 高度硫酸化油, ラウリルアルコール硫酸エステル, ナトリウムおよびイミダゾリンスルホン酸型両性活性剤は pH 5.5 では分解するから高温染色における分散染料の分散剤として不適当である。

(日本化学会第 13 年会講演)

本研究は研究費の一部を文部省科学研究費および日本学術振興会染色加工第 120 委員会の援助を得て行なつたものでここに深く感謝の意を表する。

文 献

- 1) H. R. Hadfield; *J. Soc. Dyer Col.*, 74, 387 (1958)
- 2) A. P. Roy; *Am. Dyest. Rep.*, 41, p 35, 844 (1952)
- 3) J. E. Reith, Andres; *ibid.*, 42, 35 (1953)
- 4) I. K. I.; B. P. 698, 490.
- 5) A. S. Fern; *J. Soc. Dyer Col.*, 71, 502 (1955)
- 6) A. S. Fern, H. R. Hadfield; *ibid.*, 71, 840 (1955)
- 7) Graham, Jamin; *Hexagon Digest*, No. 24, 1956
- 8) Zimmerman; *Am. Dyest. Rep.*, Royer, 42, p 627 (1953)
- 9) Royer, Zimmerman, Walter, Robinson; *Text. Res. J.*, 18, 598 (1948)
- 10) S. B., McFarlane; *Technology of Synthetic Fiber* (New York; 1953)
- 11) AAC. C Philadelphia Section; *Am. Dyest. Rep.*, 38, p 9 (1949)
- 12) Roy; *ibid.*, 41, 35, 944 (1952)
- 13) J. E. Reith, R. J. Andres, *ibid.*, 42, 35 (1953)
- 14) Drijvers; *Melliand Textilber.*, 33, 525 (1952)
- 15) Waters; *J. Soc. Dyer Col.*, 66, 609 (1950)
- 16) I. C. I. Dyestuff Division, *The Dyeing of "Terylene" Polyester Fibers* (2nd edition 1954) pp. 44~60.
- 17) I. C. I.; B. P. 698, 490.
- 18) I. Vikerstaff; *Hexagon Digest*, No. 19, 3 (July 1954)
- 19) Idem; *The Physical Chemistry of Dyeing* (Edinburgh; Oliver & Boyd, 2nd edition 1954), p. 329.
- 20) Schuler, Remington, in "The Physical Chemistry of Dyeing and Tanning", *Faraday Soc.*, Discussion No. 16, 201 (1954)
- 21) T. Vikerstaff; *Melliand Textilber.*, 35, 765 (1954)
- 22) Iannarone, Larson, Thomas; *Am. Dyest. Rep.*, 43, p. 650 (1954)
- 23) AATCC; *Northern New England Section*, *ibid.*, 43 p. 426 (1954)
- 24) Gill, Peters (unpublished), quoted by T. Vikerstaff, op. cit., pp. 339~340.

- 25) I.C.I. The Dyeing of "Terylene" Polyester Fiber (2nd edition 1954) pp.21~26)
- 26) Lemin, Ratte; *J. Soc. Dyer Col.*, 65, 217 (1949)
- 27) T. Vikerstaf, Vikers, Lemin; *J. Soc. Dyer Col.*, 62, 132 (1946)
- 28) I.C.I. Fastness Testing of Textile Dyestuffs.
- 29) A.S.Fern, H.R.Hadfield; *J. Soc. Dyer Col.*, 71, 277 (June 1955)
- 30) Anon; *Tech. Bull (Du Pont)* 869,180 (1950)
- 31) Daul, L. Meunier; *Am. Dyest. Rep.*, 40, 51 (1951)
- 32) Heydn; *Chemical. Corp. Knitter*, 15, 56 (1951)
- 33) W.R.Remigton; *Am. Dyest. Rep.*, 41, 859(1952)
- 34) S.G. Jurnbull; *Am. Dyest. Rep.*, 41, 75 (1952)
- 35) C.C.Cayce; *Am. Dyest. Rep.*, 41, 426 (1952)
- 36) R.A.Travis; *Am. Dyest. Rep.*, 42, 845 (1953)
- 37) J.F.Laucius; *Am. Dyest. Rep.*, 42, 792 (1953)
- 38) T. Vickerstuff; *The Physical Chemistry of Dyeing* 2nd ed. 484.
- 39) Paul, J.Choquette; *J. Text. Res J.*, 24, 387 (1954)
- 40) H.Luthinghaus etal U.S.P. 2,670,263 (1954)
J. Text. Inst., 45, A 675.
- 41) I.M.S. Walls; *J. Text. Inst.*, 45, 255 (1954)
- 42) J.F.Laucins, P.L.Meunier; *Text. Manuf.* 80, 409 (1954)
- 43) J.G.Kern; *Am. Dyest. Rep.*, 44, 22 (1955)
- 44) T.B.Winston; *Text. Wld*, 105, 87 (1955)
- 45) H.Rummmler; *Text. Praxis*, 11, 692 (1956)
- 46) C.L.Bird; *J. Soc. Dyer Col.*, 72, 343 (1956)
- 47) Heinrich C.; *Melliand Textilber.*, 37, 1202(1956)
- 48) W.R.Remington, H.E.Schroeder *Text. Res. J.*, 27, 177 (1957)
- 49) V.S.Salvin; *Am. Dyest. Rep.*, 49, 600 (1960)
- 50) The Evaluation of Surface Active Agents. Jan. (Harris A.S.T.M. Bulletin 140, May 1946)
- 51) Strecker; *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 332 (1936)

第2報 高温における染料分散剤としての α -スルホ脂肪酸塩類

I. 緒 言

第1報において著者らはテトロンの高温染色における染色助剤としてアルキルスルホン酸ナトリウム, アルキルナフタリンスルホン酸ナトリウム, ナトリウムオレイルメチルタウリド, ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウムおよび数種のスルホン酸型両性活性剤の性質を検討し, これらのうちアルキルスルホン酸が最も好結果を示したことを報告した。本報においては $C_{12} \sim C_{18}$ α -スルホ脂肪酸塩類をこの目的に供試し, 二, 三の輸入製品と比較した。

II. 実 験

1. 実験装置

染色試験装置としてはガラス封管, 高圧染色試験機(日坂製作所)および1ポンド高温高圧試験機(彦坂製作所)を用いた。ガラス封管染色試験では布および染液をアンブルに封入し, 500cc ステンレスオートクレーブ中で加熱した。染色試験には内径 18mm, 長さ 10cm, 移染試験には内径 12.5mm, 長さ 10cm の封管を使用した。

2. 実験材料

1) 分散染料

高温染色試験には次の3種の分散染料を溶剤より再結晶して供試した。

- (A) Daianix Fast Red B (ベンゾールより再結晶)
- (B) Resolin Blue FBL (アセトン, ベンゾールより

再結晶)

- (C) Miketon Fast Yellow YL (ベンゾールより再結晶)

1ポンド高温高圧試験機およびポット試験機による染色試験には Cibacet Blue BF をそのまま用いた。

2) 繊維

封管染色試験にはテロンタフタ(東洋レーヨン製)を高級アルコール硫酸エステル塩 0.5% 溶液で 50°C, 30min 精練後湯湯であらい, 乾燥して使用した。1ポンド高温高圧試験機にはテロンファイバを, またポット試験機にはテロンスライバを使用した。

3) 高温染色助剤

- (i) α -スルホ脂肪酸ニナトリウム

飽和脂肪酸を四塩化炭素, 四塩化エチレンのような不溶性の溶剤に溶解させて Sulfan により硫酸化する方法は Stirton^{1)~12)} らにより報告されている。また U.S.P. 2,037,228 にはオレフィンの Sulfan による硫酸化にトリクロールエチレン, 四塩化炭素, ジエチルエーテルなどを使用している。著者らは脂肪酸としてステアリン酸, パルミチン酸, ミリスチン酸, ラウリン酸を用い, トリクロールエチレンを溶剤として, 日本曹達株式会社提供の Sulfan をスルホン化剤としてスルホン化を行ない, えられた α -スルホ脂肪酸を再結晶法により精製し, 染料分散剤としての性質を検討した。実験に使用した脂肪酸の中和価は次のようであり, 表-1 に示す。

トリクロールエチレンは塩化カルシウムで乾燥し, 精留して b. p. 87~88°C の留分をとり, シリカゲルの乾

表-1 使用脂肪酸の中和価

脂肪酸の種類	中和価	中和価の理論値
ラウリン酸	283.1	280.1
ミリスチン酸	249.1	245.9
パルミチン酸	217.8	218.8
ステアリン酸	199.1	197.2

燥管を付して貯蔵した。Sulfan は乾燥器中に硫酸を吸湿剤として 10 ワット電球を入れ、常に 30~35°C にたもち、使用時には一定量を取り使用した。反応装置は秤量ロート、温度計を付したスリ合わせ四口フラスコを用いた。スルホン化はパルミチン酸の 1 モルをトリクロールエチレンの 1300cc 中に溶解し、15°C に冷却しながら 30min の間に Sulfan の 1.6 モルを滴下ロートより滴下し、滴下が終われば徐々に温度をあげて約 60°C に 1hr たもつ。その間常に強力なるかくはんをつづけ、かつ防湿を完全にする。のち一夜 5°C に放置して充分結晶を析出させこれを吸引口過する。そして結晶は冷クロホルムで洗い、のち水に溶解、水酸化ナトリウムで中和し、沈殿を口過し、数回熱湯で再結晶する。

数回再結晶を行なったものは灰白色の粉末である。同様にして α -スルホラウリン酸ナトリウム、 α -スルホステアリン酸ナトリウムなどの α -スルホ脂肪酸ナトリウムを調製した。

(ii) レバボン CA (Bayer) 溶液状

(iii) ネオパラチンソルト W (B.A.S.F.) ゼリー状淡白色

(iv) ウルトラボン W 300% 灰白色の粉末

(v) ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム (第 1 報参照)

III. 実験結果

1. 実験に使用した分散剤の表面張力の測定

表面張力はデュスイの表面張力計で 19°C, 0.25% 溶液で測定した。その測定値を表-2 に示す。

表-2 表面張力

分散剤の種類	dyne/cm
α -スルホラウリン酸ナトリウム	60.1
α -スルホミリスチン酸ナトリウム	56.3
α -スルホパルミチン酸ナトリウム	39.0
α -スルホステアリン酸ナトリウム	44.6
レバボン CA (Bayer) (純分換算)	30.5
ネオパラチンソルト W (B.A.S.F.) (純分換算)	54.5
ウルトラボン W 300% (Ciba)	34.5
ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム	68.6

2. 実験に使用した分散剤の浸透力の測定

帆布 #6 を用いてセミマイクロシスク強制沈降法により測定した。その測定値を表-3 に示す。

表-3 セミマイクロシスク強制沈降法による浸透力

分散剤の種類	浸透秒数
α -スルホラウリン酸ナトリウム	661
α -スルホミリスチン酸ナトリウム	328
α -スルホパルミチン酸ナトリウム	145
α -スルホステアリン酸ナトリウム	>600
レバボン CA (Bayer) (純分換算)	3
ネオパラチンソルト W (B.A.S.F.) (純分換算)	>600
ウルトラボン W (Ciba)	39
ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム	>1800

3. 染着率の測定

使用染料は第 1 報のように、溶剤精製を行なったものを用いた。

1) Daianix Fast Red B

2) Resolin Blue FBL

3) Miketon Fast Yellow YL

以上の染料 2% o. w. f. 使用

分散剤:

1) α -スルホラウリン酸ナトリウム

2) α -スルホミリスチン酸ナトリウム

3) α -スルホパルミチン酸ナトリウム

4) α -スルホステアリン酸ナトリウム

5) レバボン CA

6) ネオパラチンソルト W

7) ウルトラボン W

8) ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム

以上の分散剤を使用し

染料	2%
可染物 (テトロン布)	0.2g
pH	7 と 5.5
温度	130°C
時間	60 min
分散剤濃度	2g/l
浴比	1:50

の条件で染色を行なった。染色後の残液はエレクトロフォトメータにより光学密度を測定し、染着率を計算した。Daianix Fast Red B の染着率を表-4 に、Resolin Blue FBL の染着率を表-5 に、また Miketon Fast Yellow YL の染着率 (%) を表-6 に示す。

以上の結果を総括するといずれの場合でも酸性側 pH では中性染浴よりも染着率が増大しており、この傾向は助剤を添加した場合の方が、添加しない場合に比して大

表-4 Daianix Fast Red B の染着率 (%) G-filter

pH	7	5.5
分散剤の種類		
α -スルホラウリン酸ナトリウム	65.1	66.7
α -スルホミリスチン酸ナトリウム	63.4	65.8
α -スルホバルミチン酸ナトリウム	53.8	64.5
α -スルホステアリン酸ナトリウム	57.2	67.0
レバボン CA (Bayer) (純分換算)	65.2	66.8
ネオバラチンソルト W (B. A. S. F) (純分換算)	65.0	66.4
ウルトラボン W 300% (Ciba)	64.8	67.3
ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム	59.3	67.8
ブ ラ ン ク	73.3	77.8

表-5 Resolin Blue FBL の染着率 (%) YB filter

pH	7	5.5
分散剤の種類		
α -スルホラウリン酸ナトリウム	83.6	84.0
α -スルホミリスチン酸ナトリウム	83.4	85.6
α -スルホバルミチン酸ナトリウム	82.8	83.4
α -スルホステアリン酸ナトリウム	82.1	83.7
レバボン CA (Bayer) (純分換算)	88.1	90.8
ネオバラチンソルト W (B. A. S. F) (純分換算)	83.7	84.1
ウルトラボン W 300 (Ciba)	89.3	90.1
ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム	91.8	91.8
ブ ラ ン ク	91.3	91.5

表-6 Miketon Fast Yellow YL の染着率 (%) B-filter (数字は %))

pH	7	5.5
分散剤の種類		
α -スルホラウリン酸ナトリウム	86.1	90.4
α -スルホミリスチン酸ナトリウム	84.2	87.7
α -スルホバルミチン酸ナトリウム	81.3	85.4
α -スルホステアリン酸ナトリウム	82.5	86.8
レバボン CA (Bayer) (純分換算)	86.3	89.2
ネオバラチンソルト W (B. A. S. F) (純分換算)	84.0	86.3
ウルトラボン W 300% (Ciba)	85.8	87.6
ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム	86.2	91.4
ブ ラ ン ク	93.3	93.6

きい。

4. 各種分散剤のマイグレーションの測定

染色布はおの次の染料で高温染色によつて染色したテトロン布を用いた。

Daianix Fast Red B	2%
Resolin Blue FBL	2%
Miketon Fast Yellow YL	2%

試験方法は封管に染色布、白布をおのの 0.1g 入れ、次の条件でマイグレーションを行ない、染色布、移

染布はホットボルトレフレクションメータで白度を測定し、なお染浴はエレクトロフォトメータで光学密度より染料濃度を測定した。マイグレーションの条件はつぎのようである。

テトロン白布	0.1g
テトロン染色布	0.1g
pH	7
温 度	130°C
時 間	60 min
分散剤濃度	2g/l
浴 比	1 : 50 液 5cc (染色布に対し)

使用分散剤

- 1) α -スルホラウリン酸ナトリウム
- 2) α -スルホミリスチン酸ナトリウム
- 3) α -スルホバルミチン酸ナトリウム
- 4) α -スルホステアリン酸ナトリウム
- 5) レバボン CA (Bayer) (純分換算)
- 6) ネオバラチンソルト W (B. A. S. F.) (純分換算)
- 7) ウルトラボン W 300% (Ciba)
- 8) ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム

Daianix Fast Red B のマイグレーションを表-7 に示す。

表-7 Daianix Fast Red B のマイグレーション G-filter (数字は反射率)

分散剤の種類	染布	移染布	差
α -スルホラウリン酸ナトリウム	25.5	33.5	8.0
α -スルホミリスチン酸ナトリウム	25.3	34.5	9.2
α -スルホバルミチン酸ナトリウム	25.0	33.8	8.8
α -スルホステアリン酸ナトリウム	25.5	35.6	10.1
レバボン CA	24.5	34.5	10.0
ネオバラチンソルト W	25.0	34.5	9.5
ウルトラボン W	26.0	35.0	9.0
ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム	23.5	32.5	9.0
ブ ラ ン ク	16.0	33.0	17.0

Resolin Blue FBL のマイグレーションを表-8 に示す。

表-9 は Miketon Fast Yellow YL のマイグレーションの数値である。

マイグレーションの結果を検討すると Daianix Fast Red B では α -スルホラウリン酸ナトリウム、 α -スルホバルミチン酸ナトリウム、Resolin Blue FBL では α -スルホミリスチン酸ナトリウム、 α -スルホバルミチン酸ナトリウム、Miketon Fast Yellow YL では α -スルホラウリン酸ラウリン酸ナトリウム、 α -スルホバルミチン酸ナトリウム、ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム添加の順に大きい。

表-8 Resolin Blue FBL のマイグレーション
G-filter (数字は反射率)

分散剤の種類	染布	移染布	差
α -スルホラウリン酸ニナトリウム	30.0	35.5	5.5
α -スルホミリスチン酸ニナトリウム	29.9	34.5	4.6
α -スルホパルミチン酸ニナトリウム	29.8	34.7	4.9
α -スルホステアリン酸ニナトリウム	30.5	35.5	5.0
レバボン CA	29.8	35.8	6.0
ネオパラチンソルト W	30.0	36.5	6.5
ウルトラボン W	31.2	37.4	6.2
ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム	29.5	37.9	8.4
ブ ラ ン ク	29.5	37.5	8.0

表-9 Miketon Fast Yellow YL のマイグレーション率 G-filter (数字は反射)

分散剤の種類	染布	移染布	差	マイグレーションの浴に流れ出した染料 g/l
α -スルホラウリン酸ニナトリウム	46.5	47.2	0.7	
α -スルホミリスチン酸ニナトリウム	44.5	45.8	1.3	
α -スルホパルミチン酸ニナトリウム	48.3	48.9	0.6	
α -スルホステアリン酸ニナトリウム	47.2	48.5	1.3	
レバボン CA	44.0	45.0	1.0	0.0366
ネオパラチンソルト W	43.9	45.5	1.6	
ウルトラボン W	42.0	46.2	4.2	0.068
ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム	43.5	44.1	0.6	0.031
ブ ラ ン ク	45.2	46.5	1.3	0.063

5. 高温染色用ポット試験機*による実験

染料	Cibacet Blue GF	5%
可染物	テトロンスライパ	5g
pH		7
温度		130°C
時間		60 min
分散剤濃度		2g/l (換分純算)
浴 比		1:30

分散剤

α -スルホラウリン酸ニナトリウム
α -スルホミリスチン酸ニナトリウム
α -スルホパルミチン酸ニナトリウム
α -スルホステアリン酸ニナトリウム
レバボン CA (Bayer) 純分換算
ネオパラチンソルト W (B.A.S.F) 純分換算
ウルトラボン W (Ciba) 300%
ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム

* 彦坂製作所製

各種分散剤による染着率 (%) を表-10 に示す。

表-10 ポット試験機による結果

分散剤の種類	染着率 (%)
α -スルホラウリン酸ニナトリウム	91.4
α -スルホミリスチン酸ニナトリウム	92.9
α -スルホパルミチン酸ニナトリウム	90.5
α -スルホステアリン酸ニナトリウム	91.9
レバボン CA	91.8
ネオパラチンソルト W	91.3
ウルトラボン W 300%	91.3
ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム	92.9
ブ ラ ン ク	93.7

この実験では染着率がよく特に α -スルホパルミチン酸ニナトリウムを用いると、色の冴えた光沢のよい染料がえられる。

6. 高温試験機による実験

α -スルホパルミチン酸ニナトリウム、 α -スルホラウリン酸ニナトリウムおよびナトリウムオレイルメチルタウリドを染色助剤として、分散剤のスポット生成防止能をテストするために被染テトロン繊維供試量を大きくし、1ポンド高温高圧試験機(日坂製作所)を使用し次の条件で染色実験を行なった。

染料	Cibacet Blue GF	5%	市販品使用
可染物	テトロンファイバ	400g	
pH		7	
温度		130°C	
時間		60 min	
分散剤濃度		2g/l	
浴 比		1:18	

表-11 にその染着率を示す。

表-11 高温試験機による結果

分散剤の種類	染着率 (%)	スポットの生成
α -スルホパルミチン酸ニナトリウム	85.6	(-)
α -スルホラウリン酸ニナトリウム	90.9	(-)
ナトリウムオレイルメチルタウリド	88.7	(+)(+)(+)
ブ ラ ン ク	90.6	(+)(+)(+)

表 11 に示したようにスポット防止分散剤としてオレイルメチルタウリドは効果なく、無添加の場合と同様著しくスポットを生成したが、 α -スルホ脂肪酸塩の添加によりスポット生成は完全に防止されている。 α -スルホパルミチン酸塩と α -スルホラウリン酸塩と比較すると前者の方が被染物の色が冴え、光沢がよい。

IV. 総 括

1. 分散染料によるテトロン的高温染色助剤殊に高温における染料分散剤として α -スルホ脂肪酸塩および二、三の工業薬品添加の下に、精製分散染料をもつて 130°C, pH 7 および 5.5 において 1 時間の染色実験を行ない、染着率、マイグレーション、スポット防止能および被染物の色沢を検討した。

2. α -スルホ脂肪酸塩はスポット生成を完全に防止した。

3. さらに α -スルホパルミチン酸塩は α -スルホラウリン酸塩に比し被染物の色の冴え、光沢がすぐれ、ポリエステル繊維の分散染料による高温染色助剤として最もすぐれていることを認めた。

文 献

- 1) L. Bert, M. Procofieff, V. Blinoff; (Societe de' Innovations Chimiques) U. S. 2,460,968 (1948)
- 2) C. Z. Draves, O. L. Sherburns; *Am. Dyest. Rep.*,

39, p. 771-2 (1950)

- 3) P. Guenther, J. Conrad, K. Saftiens (I. G. Farbenind. A. G. I. Ger.) 608,831 (1935)
- 4) F. Gerenther, J. Conrad, K. Saftien (I. G. Farben ind. A. G. I. U. S.) 2,043,476 (1936)
- 5) Harris, Jay C., *ASTM Bull.*, No. 141, 49~53 (1946)
- 6) B. G. Wilkes, J. N. Wicket; *Ind. Eng. Chem.*, 29, 1234~9 (1937)
- 7) J. Ross, G. D. Miles; *Oil & Soap*, 18, 99~102 (1941)
- 8) L. Shapiro; *Am. Dyest. Rep.*, 39, 38~45 (1950)
- 9) A. J. Stirtod; *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 29, 198 (1952)
- 10) A. J. Stirton, J. K. Weil; *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 31, 13 (1954)
- 11) A. J. Stirton, J. K. Weil; *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 32 370 (1955)
- 12) A. J. Stirton, J. K. Weil; *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 33, 40 (1956)