(昭和 39 年 6 月 24 日 受理)

ガス退色防止剤に関する研究—N, N'-ジアリール-エチレンジアミン、-ピペラジンおよび-アルキルアミジン類の防止効果

大日本セルロイド株式会社 小 林 宏 臣
中 央 研 究 所

THE STUDY ON GAS FADING INHIBITORS.....INHIBITION WITH N, N'-DIARYL-ETHYLENEDIAMINES, -PIPERADINES AND -ALKYLAMIDINES.

By Hiroomi Kobayashi

(Central Research Laboratory, Dai-Nippon Celluloid Co.; Ohi-Mura, Iruma-Gun, Saitama-Prefecture, Japan)

Some of the gas fading inhibitors of N, N'-diaryl-ethylenediamine, -piperadine and -alkylamidine type were synthesized from aniline, toluidine, chloraniline and nitroaniline. They were applied during the dyeing operation in the form of aqueous dispersion. In the presence of inhibitors, cellulose acetate fabrics were dyed with 1-methylamino-4-hydroxyethylaminoanthraquinone and were compared with each other in their colour fastness to light and burnt gas fumes.

The inhibitors derived from aniline were arranged in the order of inhibiting effect as following: N, N'-diphenylethylenediamine > N, N'-diphenylacetamidine > N, N'-diphenylformamidine > N, N'-diphenylpiperadine.

The order of inhibiting ability of N, N'-diarylethylenediamines was qualitatively parallel to the order of basicity of used anilines, i.e. p-toluidine > aniline > o-toluidine > p-chloraniline > o-chloraniline.

N, N'-diarylethylenediamines are the most effective in the tested compounds as inhibitor but they reduced the light fastness. In this respect, N, N'-diarylacetamidines give more satisfactory results.

(Received June 24, 1964)

1. 緒 言

ガス退色防止剤は、今日まで数多くの特許として提出されており、総説¹⁾にもまとめられている。そのほとんどが有機化合物であり、それらを概観してアニリンを出発原料とするものが最も多数である。これは経済的にも妥当なように考えられる。

それらのガス退色防止剤は、アセテートに対し親和性を有するか否かによつて、永久防止剤と一時防止剤とに区別できる。永久防止剤は、染色浴に添加し染料と浴中でアセテートに吸収させることができ、水洗洗たくその他の湿潤処理によつてその効果がかわらない。染浴添加法が適用できるための条件として、緩染作用のないこと、染色色相に変化を与えないこと、耐光堅牢度を低下させないことが必要である。一時防止剤は、染色後バッキング法によりあるいは樹脂加工剤に並用などの手段で使用することができるが、実際に使用するには問題が多い。

実用的な永久防止剤を調整することを目標とし、十数種の化合物について、アセテート染色物のガス退色防止剤としての適合性を比較した。その間に得た知見を報告する。

2. 試 料 の 調 整

試料化合物の合成は、文中特に記したもののほかは、すべて Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie 記載の方法に従った。

アセトアリールド、安息香酸アニリド、β-オキシナフトエ酸アニリドは、試料の融点のみを示す。すなわち、アセトアニリド (mp 112°C)、p-アセトトルイジド (mp 147°C)、o-アセトトルイジド (mp 111°C)、p-クロルアセトアニリド (mp 174°C)、安息香酸アニリド (mp 160°C)、β-オキシナフトエ酸アニリド (mp 244°C)。

N, N'-ジフェニルエチレンジアミン(I)およびN, N'-ジフェニルピペラジン(II)はアニリンとエチレンジアミドより合成した。(I)はエタノール/水混合溶媒で

再結晶, mp 60°C (文献値 59°C, 63°C) の無色板状結晶として, (II) はメタノールで再結晶, mp 163°C (文献値 163~4°C) の無色板状結晶としてえた。

N, N'-ジ-p-トルイルエチレンジアミン (III) はp-トルイジンとエチレンジブロマイドより合成, エタノール/水混合溶媒で再結晶して mp 93°C (文献値 95°C) の無色板状結晶としてえた。

N, N'-ジ-o-トルイルエチレンジアミン (IV) および N, N'-ジ-o-トルイルピペラジン (V) は無水炭酸ナトリウムの存在で, o-トルイジンとエチレンジブロマイドを反応させてつくつた。(IV) はエタノール/水混合溶媒で再結晶, mp 65°C (文献値 71°C) のうす紫色針状結晶として, (V) はリグロインで再結晶, mp 167°C (文献値 170~1°C) のうす紫色針状結晶としてえた。

N, N'-ジ (p-クロルフェニル) エチレンジアミン (VI) および N, N'-ジ (p-クロルフェニル) ピペラジン (VII) は, Shouten の方法²⁾ に従い, 無水酢酸ナトリウムの存在で p-クロルアニリンとエチレンジブロマイドより合成した。(VI) はエタノール/水混合溶媒より再結晶, mp 104°C (文献値 99°C) の白色微粉末, (VII) はエタノールで再結晶, mp 234°C (文献値 239°C) の白色微粉末としてえた。

N, N'-ジ (o-クロルフェニル) エチレンジアミン (VIII) も, Shouten²⁾ の方法に従つて, 無水酢酸ナトリウムの存在で o-クロルアニリンとエチレンジブロマイドより合成した。エタノール/水混合溶媒から再結晶, mp 65°C (文献値 69°C) の無色針状結晶としてえた。

N, N'-ジフェニルアセトアミジン (IX) および N, N'-ジ-p-トルイルアセトアミジン (X) は, 五塩化リンを用い, それぞれアセトアニリドとアニリン, p-アセトトルイドとp-トルイジンを縮合させた。(IX) はエタノールより再結晶, mp 130°C (文献値 131~2°C) の無色針状結晶 (X) は含水エタノールより再結晶, mp 116~7°C (文献値 119~120°C) の無色針状結晶としてえた。

N, N'-ジフェニルホルムアミジン (XI) は, ギ酸とアニ

リンを加熱縮合させた。エタノールより再結晶, mp 133~4°C (文献値 135~6°C) の無色針状結晶としてえた。

3. 染色試験および結果

前項で合成した化合物のアセテート染色物に対する作用をしらべた。すなわち, アセテートスフ織物をガス退色性アミノアントラキノン染料で染色し, その染色堅ロウ度におよぼす影響を比較した。堅ロウ度試験としてはガス退色試験および耐光堅ロウ度試験のみ行なつた。

ガス退色試験は AATCC ガス退色試験方法 (Colorfastness of Dyed Textiles to Atmospheric Oxides of Nitrogen, Standard Test Method 23-1957) に準拠した。標準青色染布 (Control Sample No. 1 Celanthren Brilliant Blue FFS 1% 染布) および標準退色布 (a specimen of the Standard Fading) は, 同規格指定のものを Testfabric Inc, New York より入手して使用した。ガス発生方法, 曝露装置ならびに方法なども同試験規格に従つた。ただし等級の表示は次のようにした。

等級	変色の程度
1 級	1 サイクルの曝露で色相の変化が標準退色をこえるもの
2 級	2 サイクルの曝露で色相の変化が標準退色をこえるもの
3 級	3 サイクルの曝露で色相の変化が標準退色をこえるもの
3 級以上	3 サイクルの曝露で色相の変化が標準退色以下のもの

耐光ロウ度試験は, カーボンアーク耐光試験機 (東洋理化学工業製万能老化試験材をフェードメータ型として使用) によつた。露光時間 40 時間とし, JIS K 4004 規定の標準青色染布とともに露光し, その相当退色をもつて耐光堅ロウ度の等級とした。

試験に用いた染料は, 1-メチルアミノ-4-オキシエチルアミノアントラキノン (ただし市販品 C. I. Disperse Blue 3) である。本染料は, 標準青色染布 (Control Sample No. 1) の染色染料 Celanthren Brilliant Blue FFS の対抗品である。また色相, 染着性, 耐光性などの諸性質にすぐれているため, 単味染料として使用されるほか, 紺, 黒, 灰, 茶などの分散染料配合成分として広く使用されている。本染料に対する防止効果をもつて, ガス退色性分散染料全般に対する効果を実用上代表することができる。

被染試料としては, アセテートス

I (R=H), III (R=p-CH₃)

IV (R=o-CH₃), VI (R=p-Cl)

VIII (R=o-Cl)

II (R'=H)

V (R'=o-CH₃)

VII (R'=p-Cl)

K (R'''=CH₃, R''=H)

X (R''=CH₃, R'''=p-CH₃)

XI (R''=H, R'''=H)

フトロピカルを用いた。防止剤は約 10 倍量の熱エタノールに溶解し、分散剤を溶解した水中にかきまぜながら加えることにより分散液とした。防止剤分散液に、染料を加えて染浴とした。染浴組成は次のとおり調整した。

染色浴比; 25 倍

染料; C.I. Disperse Blue 3 0.5~1 %

分散剤; ノイゲン HC 0.4~1 g/l

防止剤; 0.5~3 %

上記の浴に常温でアセテート布を浸せきし、約 10 分を要して 80°C に昇温、この温度で 1 時間処理した。染色終了後、染料の泣出しがみとめられなくなるまで水洗し、乾燥後堅ロウ度試験に付した。

染料濃度 1 %, 分散剤濃度 1 g/l での試験結果を第 1 表に示す。

第 1 表の試験結果では、防止剤添加による染色布の色相の変化は、いずれの場合にもみとめられなかった。

表中 No. 8, 9, 10, 11 の防止剤は、染色操作中には吸尽されるのが観察された。これらの防止剤はガス退色防止効果が顕著であつた。特に N, N'-ジフェニルエチレンジアミンがすぐれていたが、このものには耐光堅

ロウ度低下作用がみられた。

耐光堅ロウ度への影響には、共存する染料の退色の促進と、防止剤自身の光による着色の、二つの効果が考えられる。その寄与の程度をみるため、防止剤のみを含む分散浴（染料を含まない）でアセテートを処理し、同じ試料による染色処理布とともに堅ロウ度試験に付した。

染浴（処理浴）組成は次のとおりとした。

浴比; 25 倍

分散剤; ノイゲン HC 0.4 g/l

防止剤; 0.5 %

染料; C.I. Disperse Blue Blue 3 0 および 0.5 %

堅ロウ度試験結果を第 2 表に示す。

表中白布は染料 0 %, Blue 染布は染料 0.5 % を含む浴での処理試料を示す。処理上りの白布には着色はみとめられなかった。

同族体別の防止効果は、第 2 表の結果からは次のようになつた。

エチレンジアミン>アセトアミジン>ホルムアミジン>ピペラジン

ジアリール-エチレンジアミン類の防止効果の大きさは次の順になつた。

ジ-p-トルイルエチレンジアミン>ジフェニルエチレンジアミン>ジ-o-トルイルエチレンジアミン>ジ(p-クロルフェニル)エチレンジアミン>ジ(o-クロルフェニル)エチレンジアミン

同じ防止剤の耐光試験による着色の大きさの順は次のとおりである。

ジ-p-トルイルエチレンジアミン>ジ(p-クロルフェニル)エチレンジアミン>ジ-o-トルイルエチレンジアミン>ジフェニルエチレンジアミン>ジ(o-クロルフェニル)エチレンジアミン

耐光堅ロウ度におよぼす影響としては、防止剤の着色もみとめられるが、染料の退色促進の効果のほうが大きかつた。

染浴添加法以外の防止剤使用法として、染色後のバジング処理についても試験した。この場合は一時防止剤にも適用可能である。一時防止剤としてアニリン、尿素、チオ尿素、メラミン、トリエタノールアミンを用いた。これは Salvin ら³⁾が混合紡糸（製膜）の形でアセテートに対し使用し、防止効果のあることがみとめられている。

処理は次のようにした。

C.I. Disperse Blue 3 1 % で染色し風乾したアセテートフトロピカルを、2.0 % 水溶液または分散液（分散剤量は防止剤の 1/10）に 60°C 1 分間浸せきし、マン

Table 1. Effect of treatment with inhibitors
(Applying in the dyebath)

No.	Inhibitor		Colour tastness (class)	
	Material	Conc.	Gas fading	Light
0	None		1	6
1	Acetanilide	1%	1	6
2	p-Aceto-toluidide	"	1	6
3	o-Aceto-toluidide	"	1	6
4	p-Chlor-acetanilide	"	1	6
5	p-Nitro-acetanilide	"	1	4
6	Benzoic acid anilide	"	1	6
7	β -Hydroxy-naphtoic acid anilide	"	1	5
8	N, N'-Diphenylethyl-enediamine	"	>3	5~6
	"	2%	>3	5
	"	3%	>3	4~5
9	N, N'-Diphenylpiperazine	1%	2	6
	"	2%	2	6
	"	3%	2	6
10	N, N'-Diphenylacet-amidine	1%	3	6
	"	2%	3	6
	"	3%	>3	6
11	N, N'-Diphenylform-amidine	1%	2	6
	"	2%	2	6
	"	3%	3	6

Table 2. Effect of treatment with inhibitors to dyed fabric and white fabric
(Applying in the dyebath)

No.	Inhibitor	Colour fastness to gas fading		Colour fastness to light	
		Blue dyed fabric (class)	White fabric	Blue dyed fabric (class)	White fabric
0	None	1	—	6	—
1	N,N'-Diphenylethylenediamine	>3	×	5~6	×
2	N,N'-Di (p-chlorophenyl) ethylene diamine	3	×	4	×
3	N,N'-Di (o-chlorophenyl) ethylene diamine	2	×	5~6	—
4	N,N'-Di-p-tolyethylene diamine	>3	×	5	×
5	N,N'-Di-o-tolyethylene diamine	3	×	5	×
6	N,N'-Diphenyl piperazine	2	—	6	—
7	N,N'-Di (p-chlorophenyl) piperazine	2	—	6	—
8	N,N'-Di-o-tolypiperazine	2	—	6	—
9	N,N'-Diphenyl acetamidine	3	—	6	—
10	N,N'-Di-p-tolyl acetamidine	3	—	6	—
11	N,N'-Diphenylformamidine	2	—	6	—

Shade change of white fabric; — no change × slightly yellow discoloured
 ×× considerably yellow discoloured
 ××× markedly yellow discoloured

Table 3. Effect of treatment with inhibitors (Applying on the padding after dyeing)

Inhibitor		Colour fastness (class)			
		Without soaping		After soaping	
		Gas fading	Light	Gas fading	Light
None		1	6	1	6
Fugitive inhibitor	Aniline	2 (Yellow)	6	2	6
	Urea	2	6	1	6
	Thiourea	2	5	1	5
	Melamine	3	6	2	6
	Triethanolamine	>3	6	3	6
Synthetic inhibitor	N,N'-Diphenylethylenediamine	>3	5~6	>3	5~6
	N,N'-Diphenylpiperazine	2	6	2	6
	N,N'-Diphenylacetamidine	3	6	>3	6

グルで100%重量増になるようにしぼり風乾した。

処理布の半分はそのまま堅ロウ度試験に付し、残り半分は下記処理浴に順次浸せきすることによりソービングし、風乾してから堅ロウ度試験に付した。

1. 40°C の水に1分
2. 40°C のモノゲン 0.2% 水溶液に5分
3. 40°C の水に1分

試験結果を第3表に示す。

バジグ法によれば、一時防止剤も有効であることをみとめた。特にトリエタノールアミンは効果が大きかった。ただしソービングにより全般に効力が低下した。合

成防止剤もまたバジグ法によつて使用することができ、効力の点で染色浴添加法とあまり差がないという結果をえた。

4. 考 察

合成した防止剤のうち酸アミド類は効果がなかったが、他のものは顕著なガス退色防止能を有し、染色浴と同浴あるいは染色後のバジグにより使用できることをみとめた。

アエリンから誘導されるものの防止能力の順は次のようになった。

N, N'-ジフェニルエチレンジアミン>N, N'-ジフェニルアセトアミジン>N, N'-ジフェニルホルムアミジン>N, N'-ジフェニルピペラジン。

3級アミンよりは2級アミンのほうが効力が大きい傾向がみられる。またホルムアミジンよりアセトアミジンのほうが効力が大きいのはメチル基の電子供与性に関係があるように考えられる。

ジアリールエチレンジアミン類のガス退色防止効果の大きさを、ベンゼン核置換基の種類によつて順にならべると次のようになった。

p-メチル>水素>o-メチル>p-クロル>o-クロル
一方相当するアニリン類の塩基度は次のようである⁴⁾。

	K_b	
p-トルイジン	1.2×10^{-9}	
m-トルイジン	5.0×10^{-10}	$\text{RNH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
アニリン	3.8×10^{-10}	$\rightleftharpoons \text{RNH}_3^+ + \text{OH}^-$
o-トルイジン	2.5×10^{-10}	$K_b =$
p-クロルアニリン	1.1×10^{-10}	$\frac{[\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]}$
m-クロルアニリン	3.5×10^{-11}	
o-クロルアニリン	4.8×10^{-12}	

すなわち、ジアリールエチレンジアミン類の防止能力の大きさは、原料アニリンの塩基度の大きさの順と一致する。ジアリールエチレンジアミンの塩基度の順は、おそらく原料アニリン類の塩基度の大きさの順に一致すると考えられる。

ガス退色防止の機構は、大気中の酸化窒素が、防止剤の窒素原子に対し親電子的攻撃をなし、防止剤はこれと付加化合物を作ることにより捕そくするものと考えられ

る。これはまた染料分子への酸化窒素の攻撃と全く同じ機構によるものと推察され、アミノアトラキノン染料のオルト置換効果とガス退色性の関係も本機構により説明できる。

結局、防止剤は塩基度の高いものほどよく、かつアセテートに親和性があり、耐光堅ろう度などへの影響のないものがよいといえることができる。

実験に用いた化合物のうち、N, N'-ジアリールエチレンジアミン類は、最も効果が大きい耐光性に及ぼす影響が若干みられる。N, N'-ジアリールアセトアミジン類はこれに比し防止効果はやや劣るが、日光曝露による変色着色がほとんどみとめられず、総合成績としては最もよい。

付記 本研究は昭和 32 年に実施した。当時はガス退色試験に関する JIS などは制定されるに至つておらず装置、標準染色布など AATCC 法を根拠とした。

終わりに、本研究の発表を許可された会社当局、ご指導ご配慮を賜つた松田元研究所長、山本元第三室長、足立現主任に感謝の意を表する。

文 献

- 1) 内木；織学誌, 14, 649 (1958)
- 2) A. E. Shouten; *Rec. trav. chim.*, 56, 540, 863 (1937), *C. Z.* 1937 II 1789
- 3) V. S. Salvin, W. D. Paist, W. J. Myles; *Am. Dyest. Repr.*, 41, 297 (1952)
- 4) R. M. Roberts, R. H. Dewolfe, J. H. Ross; *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2278 (1951)