(昭和36年6月5日受理)

エチレンイミン誘導体に関する研究 (第3報)

染料への応用について

町田 誠之*・町田 潤三**・田中 博*

Studies on Ethyleneimine Derivatives. III

Application to Dyestuffs.

Seishi MACHIDA Jyunzo MACHIDA Hiroshi TANAKA

The applications of ethyleneimine derivatives to dyestuffs were investigated, and useful reactive dyestuffs were synthesized.

Introducing aziridinyl groups into dyestuff molecules makes generally the dyestuff insoluble in water. In dyeing, textile fabrics are padded in the dyestuff suspension and then heat-treated. The fastness of the dyestuff is appreciably improved and the color is not changed.

Copper phthalocyanine dye was chlorosulfonated and then reacted with ethyleneimine to give di- and tetra-substituted compounds. The tetra-aziridinyl compound is insoluble in water. The di-aziridinyl compound, however, was made soluble in water by changing the remaining two sulfochloride groups into sodium sulfonate groups. The dyestuff thus modified has partially the properties of acid dye, and can uniformly dye not only cotton but wool, nylon and polyacrylonitrile fabrics in the usual method of dyeing. The color of the dye was very bright blue and the fastness was the highest.

I. 緒 論

エチレンイミン誘導体はそのエチレンイミノ基(アジリジニル基)の強い反応性のために、合成化学的に興味があり、種々の用途が考えられる。著者らは各種の誘導体を合成して、繊維品の化学的加工に利用する研究を行ってきた¹⁾。すでに報告したごとく、数種のエチレンイミン誘導体は、これでセルロース繊維を処理すると、その物理的性質にはほとんど影響することなく、その染色性を羊毛とほぼ同じ程度にまで改質することができる²⁾。また染料にエチレンイミノ基を導入すれば、その染料は化学的に繊維に結合させることができることを見出し

た。そして、このエチレンイミノ基を反応性基とする反応性染料は、モメンよりもむしろ羊毛に対して良好な染色性を示すことを知った。

一般に羊毛用の染料には、従来、堅ロウな鮮青色のものが少なく、業界から強く要望されている。鮮明な色調の点では Patent Blue AFX³⁾ が優れているが、日光、摩擦、洗濯などに対する堅ロウ度がきわめて低い。モメン用の直接染料には、たとえば、Turquoise Blue⁴⁾ すなわち、銅フタロシアニンスルホン化物のごとき、鮮青色で堅ロウなものがある。それで、著者らはまず、この銅フタロシアニン染料にエチレンイミノ基を導入すれば、堅ロウ度も高く、青色の鮮明な羊毛用の反応性染料が得られるものと考えて、その合成を研究した。

すなわち、銅フタロシアニン(1)を合成してこれにクロルスルホン化を行なってテトラスルホクロリド(2)

*) 京都工芸繊維大学繊維化学教室(京都市北区大將軍町)

**) 島崎染料工業所(京都市伏見区竹田町)

を得て、これにさらにエチレンジイミンを反応させた。反応条件を変えることにより、(3) および (4) のエチレンジイミン誘導体を得た。これらの化合物は予期したごとく、きわめて優秀な羊毛反応性染料として利用できることを認めた。ナイロンやアクリル繊維にも同様であった。

なお、他の色調の酸性染料、たとえば Orange II⁵⁾, Methanil Yellow⁶⁾ などについても、同様の方法によってエチレンジイミノ基を導入することができる。この場合は概して水溶性を減少するので、染色条件を多少変える必要があるが、染料は色調をほとんど変えることなく、堅牢度はいちじるしく向上することが認められた。

II. 実験

1. 銅フタロシアニン (1) のクロルスルホン化

銅フタロシアニン (1) は PB Report⁷⁾ の方法より合成し、濃硫酸溶液中より水で再沈殿し精製した。

カキマゼ機と温度計をつけた三口フラスコに、クロルスルホン酸 179 g を入れ、よくかきまぜながら、30°C 以下の温度で、銅フタロシアニン 20 g を徐々に加える。加え終わってからもなお 30 min その温度でかきまぜてのち、徐々に加熱して、約 1 hr で 70°C にし、さらに 1.5 hr で 130~133°C にまで温度を上げる。そしてその温度に 4 hr 保つ。反応後、液を常温になるまで放置してから、多量の水の中に徐々に注加し、しばらくかきまぜてからこし、希食塩水で洗浄する。ペースト状のスルホンクロリド (2) が得られるから、分解しないように 5°C 以下に保存する。

2. 銅フタロシアニンスルホンクロリド (2) とエチレンジイミンの反応

i. 四置換体 (3) の生成 カキマゼ機と温度計をつけた三口フラスコに、銅フタロシアニンスルホンクロリド 30 g, 水 20 cc, ピリジン 5 g を入れ、氷で冷却する。激しくかきまぜながら、滴下ロートよりエチレンジイミン⁸⁾ 10 g を徐々に滴下する。滴下は 3°C 以下の温度で行ない、滴下後、なお 1 hr かきまぜ、温度を自然に常温になるまで放置する。生成物をこし、水でよく洗って乾燥する。収量 28 g。

ii. 二置換体 (4) の生成 前と同じ装置を用い、水 200 cc に銅フタロシアニンスルホンクロリド 0.05 mol を加え、冷却し、よくかきまぜて分散させる。予めよく冷却した 30~50% 水酸化ナトリウム溶液をよくかきまぜながら滴下し、pH 5~6 になるまで中和する。次にピリジン 10 cc を加え、3°C 以下の温度で、エチレンジイミン 0.1 mol を徐々に滴下する。滴下後もこの温度で 1 hr かきまぜてから、1 夜放置する。生成物を食塩水で塩析させ、分離、乾燥する。

3. スルホンジアジリジニド化銅フタロシアニン染料による染色

i. 四置換体 (3) による染色 このものは水溶性が乏しいので、水に分散させ、被染物を padding したのち、風乾、熱処理する方法をとった。

分散には種々の市販分散剤を使用して見たが、使用しない場合と大して変化はなかった。染料濃度は 5% (対被染物)、浸漬は常温で 30 min, 熱処理はモメンでは 130°C, 5 min, 羊毛では 70°C, 5 min 行なった。ソーピングは中性洗剤を用いて行なった。色相はそれほど優れたものではなかった。染料濃度は大なるほど濃色になり、また染浴温度の高い時は染料の分解を多少生ずるが、常温付近では影響はなかった。熱処理温度は 130°C 付近が最もよいが、羊毛の場合にはこの温度は繊維自身により影響を与えない。概して、後述の二置換体に比較して劣る。

ii. 二置換体 (4) による染色 このものは水溶性 (55~60 g/l) もよく、前記のごとき padding 法によっても、よく均一に染色できて色調もよい。またこれは酸性染料に近い性質をもっているのち、モメンのみならず、羊毛、ナイロン、アクリル系繊維に対してもよく染着する。Neovadine 法 (Cibacrolan Blue 8 G のごとき反応性染料に用いる染色法)⁹⁾ に準じた染色条件で染色するとよい。たとえば、染料濃度 1% (対被染物)、浴比 1:100, 酢酸 3~5%, 緩染剤 2% の染浴を 40~50°C にし、これに羊毛を浸漬し、30~40 min を要して温度を 80~90°C に上げ、最後に 45~60 min 沸騰状態にして染色する。

ナイロンおよびアクリル系繊維も同様に染色する。

色相は非常に鮮明な青色で、Patent Blue AFX³⁾ と変わらない。均染性も非常によい。

羊毛の染色物について、ドイツ規格 (DEK)¹⁰⁾ により堅ロウ度を試験した結果は次のとき優秀な結果を得た。

日光堅ロウ度 (濃色)	5 ~ 6
〃 (淡色)	4
煮沸堅ロウ度	4 ~ 5
汗堅ロウ度	4 ~ 5
洗たく堅ロウ度	4 ~ 5
摩擦堅ロウ度	3 ~ 4

4. 二三の酸性染料へのエチレンイミノ基の導入

最も構造の簡単な酸性染料として Orange II⁵⁾ をえらんだ。これはスルファニル酸と β -ナフトールから合成した。塩酸で洗浄した試料 4.5 g を 48 cc のクロルベンゼンに加え、溶媒の約 1/3 量を蒸留して水分をも追い出す。次にこの溶液を外部から寒剤で冷却しながら五塩化リン 4 g を少量ずつ加える。その後もなお 16 hr かきまぜを続けて、温度を常温にまでする。反応生成物をこし、石油エーテル、次に希塩酸、最後に少量の水で洗浄する。

次にこのクロルスルホン化物 5 g をとり、10%炭酸カリウム水溶液 40 cc の中へ、冷却しながら加え、さらに寒剤で冷却してよくかきまぜる。これにエチレンイミン 1 g を滴下する。反応終了後、生成物をこし、水洗する。

同様の方法によって、Methanil Yellow⁶⁾ や Methyl Orange¹¹⁾ にエチレンイミノ基を導入した。

これらの新染料は、いずれも水溶性に乏しく、普通の染色法による染色は行なえない。けれども、濃厚な分散液にして、これに羊毛を浸漬して、いわゆる padding を行なってから、約 100°C に熱処理をするとよく染着ができる。これは soaping によって変化することはない。染色物の色相はもとのものに比較してほとんど変化なく、いくぶん鮮明度を失うが、堅ロウ度、ことに洗たく堅ロウ度が非常に改善される。

III. 考 察

エチレンイミン誘導体は一般には水に溶けにくいので、これを染料に応用する場合には特別の染色法を適用しなければならぬ。しかし、これは簡単なことで、染料の分散液に布を浸して、布の表面に染料を吸着させ、あとで熱処理、いわゆる baking を行なえばよい。分散をよくするためには粒子をできるだけ小さくする必要がある。熱処理の温度は、Persistol¹²⁾ による繊維の防水加工に

見られるように 100~140°C が適当であるが、羊毛や合成繊維では 70°C 前後で時間を長くするとよい。熱処理によって、エチレンイミノ基 (アジリジニル環) の開環によって繊維分子に化学的に結合が行なわれるものと考えられる。堅ロウ度のいちじるしくよいことは、このような化学結合によるものである。羊毛の場合は多分、システンの SH-基に反応するものと考えられる。

エチレンイミノ基の導入によって、染料の色相が変化しないことは非常に都合な事実である。

著者らが今合成した新染料 (4) は、その構造が合成法からみられるように、酸性染料の性質も併有している。クロルスルホン基は一般にアミノ基またはイミノ基と、造塩結合する場合と、スルホイミド結合をする場合とがあることが知られている¹³⁾。新染料 (4) の化学構造の詳細は目下研究中であるが、上記の式 (4) は平均の構造式とみて、実用試験の方をさきに行なったものである。とにかく、これによってフトロシアニン染料を反応性染料として羊毛に利用することができ、Patent Blue AFX³⁾ の色調と Turquoise Blue⁴⁾ の堅ロウ性を、羊毛および合成繊維に与えることができるようになり、今後この種の染料は他の色調に対しても広く応用できるものと思われる。

なお、この新染料 (4) を合成する場合、銅フトロシアニンをクロルスルホン化する時に、使用するクロルスルホン酸の量を、理論値の 6 倍、3 倍、2 倍、1 倍と変えて反応させても、最終にはほとんど同じ染料が得られる。ただ、使用するクロルスルホン酸の量が少なくなるほど、色調が少しずついくぶん赤味を帯びてくる傾向がみられる。そして、これによってナイロンを染色する場合に、色調や他の堅ロウ度は羊毛と同様に優秀でありながら、日光堅ロウ度のみが羊毛の時より少し低くなり、この低下は、使用したクロルスルホン酸の量が多いほどいちじるしい。クロルスルホン酸の使用量が理論値の 2 倍程度のところが限度で、それ以下では色調が不良となる。このような事実の理由については目下検討中であるが、一般にナイロンの染色の日光堅ロウ度の改良は常に問題とされているものである。

酸性染料によるナイロンの濃色染色は、羊毛に比較して困難な場合が多い¹⁴⁾。これは繊維の性質にも関係する問題であり、染色法の改良もまた研究すべきものと思われる。

IV. 総 括

染料分子に、適当な方法でエチレンイミノ基 (アジリジニル基) を導入すると、反応性染料に応用できる。水

溶性の染料はエチレンイミノ基の導入によって多くの場合に難溶性になるから、染色の場合には、その分散液に被染物を浸してから、熱処理を行なって染着させる。色相はほとんど変化していないが、堅ロウ度はいちじるしく向上する。

銅フタロシアニンにクロルスルホン化を行なってテトラスルホクロリドにし、これにエチレンイミンを反応させる時、エチレンイミノ基の4個導入されたものは水に不溶性であるが、これが2個導入されたものは残りのスルホクロリド基をスルホン酸ナトリウムの形にすると水溶性を増し、モメンのみならず羊毛、ナイロン、アクリル系繊維などに対し均一に染着する。そして色調はきわめて鮮明な青色で、しかも堅ロウ度は最高のものが得られた。合成法および染色法が検討された。

付記 本研究の一部は1960年5月26日繊維学会昭和35年春期研究発表会に公表した。

文 献

- 1) 町田, 内野, 町田, 加門, 堀, 繊維学会誌 **14** 892

(1958); S. Machida, N. Uchino, M. Inano, J. Machida, *Bull. of the Faculty of Textile Fibers, Kyoto Univ. of Ind. Arts & Text. Fibers* **2** 389 (1959); 町田, 染色工業 **9** 632, 650 (1961) 等

- 2) 町田, 町田, 近藤, 吉川, 有合化 **19** 914 (1961)
町田, 町田, 矢倉, 小西, 有合化 **19** 917 (1961)
- 3) *Color Index* No. 42080 (1956)
- 4) *Color Index* No. 74180 (1956)
- 5) *Color Index* No. 15510 (1956)
- 6) *Color Index* No. 13065 (1956)
- 7) *P. B. Report* 65657
- 8) *P. B. Report* 73754; 515637
- 9) R. Casty, *CIBA Monthly* No. 30 p. 28 (1959)
- 10) *Color Index* Vol. **4** p. 4011 (1956)
- 11) *Color Index* No. 13025 (1956)
- 12) *P. B.* 1576; *B. I. O. S.* No. 18; *Ind. Eng. Chem.* **41** 265 (1949)
- 13) 細田, 理論製造染料化学, p. 390, 796 (1957) 技報堂
- 14) T. Vickerstaff (高島, 生源寺, 根本訳) 染色の物理化学, p. 441 (1957) 丸善

—書 評—

化学者と技術者の特許法解説

——出願と調査の手引——

片 岡 宏 著

A 5 判 1200 円 南江堂

化学者にとって非常に読み易く、わかり易い特許法の解説書で、副題にもあるように出願と調査の方法を主として書かれた入門書である。今までにも特許法の解説書は数多く出版され、名著と云われる程のものもあるが、自然科学者にとって在来の解説書を退屈せずに読解するには多大の努力と根気を必要とし、且つ読後大半の人が具体的に知りたいと思った技術者の見地よりみた特許法の問題点の解説は少なく失望の感をいだいたであろう。

本書は巻頭より法律に弱い? 化学者を対称として、技術を中心にして特許法を解説したもので興味を失わず

に読め、それでいて技術者として法律的に知っておく必要のある条文については明確に要領よく書かれている。

本書の第2章「明細書はいかに書くべきか」は今までの解説書にみられなかった項で著者が最大の労力を傾倒した力作であり本書の真髄である。明細書を初めて書入れる人はもちろんのことある程度書いたことのある人にとっても非常に参考となると思われ、一読に値する。

わが国の産業と特許, 特許の調査方法および世界主要各国の特許についても照介と解説が要領よく述べられ興味深く読まれるとともに資料として役立つものである。

また本書には付録として法規集, 様式集, 化学的類似方法に関する審査基準, CAと特許について等11項目化学者として必要と思われる諸資料が親切に集録されており特許を業務とする人にとっても重宝と思われる。

本書は本文150頁付録284頁に要領よくまとめられた化学のための特許法解説書で一読をおすすめする。

(阿部)