ポリオレフィン用染料

永井芳男*・松尾昌季*

Recent Trends on the Dyes for Polyolefine Fibres.

Yoshio NAGAI and Masatoshi MATSUO

I. ま え が き

現代の有機合成化学は大別して、高分子**化学と非高分子化学とに分けることができる。非高分子化学とは目新しい言葉であるが、私共がここにはじめて正式に記載したように思う。すなわち、高分子を除くすべての化学、染料、顔料、医薬、農薬などの化学で、高分子が飛躍合成型であるのに対し、非高分子は階段合成型である。この両分野の間にあると思われるオリゴマーの化学については私共は非高分子化学の領域に属するものと深く信じているが、これはここでは触れない。とにかく、有機合成化学界を以上の2大分野に分けることができるが、この2大分野の出会いは不思議とその応用面において宿命的に達せられている。繊維に対する染料の関係、プラスチックに対する可塑剤や着色物質の関係、紫外線防止剤、帯電防止剤などとその例は数限りなくある。

さて、ポリオレフィンの中で現在注目されているのはいうまでもなくポリプロピレンであり、その繊維であるが、このポリプロピレンはビニル重合最後の花形でありしかも、自然の模倣、人間の expectation の結果として生れた他の合成繊維に比べて、資源のバランスの上に生れたものであった。したがって、純炭化水素化合物という、染色面にとってはまことに不都合な、染色座席をもたない高分子で、現在に至るまで執ように完全な染色を拒みつつけている。染料と染色の化学に対する高分子の大きな挑戦と受けとれぬものでもない。

周知のように今までに二つの研究方法が考えられ、努力されてきた。

一つはポリプロピレンの改質を行ない、在来の染料で染まるようにすること、他の一つは100%のポリプロピ

レン（未改質）の炭化水素に敢然と立向うことである。前者は繊維化学界が消極的に行ない後者は染料-染色化学界が積極的に押進めている。「ポリプロピレンが完全に染る」という事実には何の変てつもないが、前者の場合は科学の平坦な進歩として軽く記載されるに止まるであろうが、後者の場合は染料-染色・化学の画期的な事柄として明日への指導原理をもたらしこととなるのではあるまいか。次に炭化水素と対蹠的である水酸基とアミノ基に注目して見よう。

II. OH, NH₂-基の合成化学における役割と功罪

OH, NH₂ の合成化学における役割は今更改めて述べるまでもなく非常に重要なものであり、合成化学がこれらの基を中心として発達発展してきたといっても過言ではなからう。OH, NH₂ が化合物に存在していることはとりもなおさず反応性が高いことを意味し、反応性に富んだ化合物の取扱いが化学者の興味を引くことはけだし当然である。

そこで、ここでは話を後で述べる「ポリオレフィン用染料」と関係づけるため、非高分子化学に限定し、染料合成を中心としたものとした。

さて、OH, NH₂ は周知のように non-bonding な lone pair 電子を有しているため、電子密度が高く、反応試薬（たとえば、求電子的、ラジカル的）に対して活性中心を与え反応を容易にする（第1の役割）。ニトロ化、スルホン化、酸化等々はすべてこの恩恵をこうむっている。ニトロ化、スルホン化、ハロゲン化等、これらの基礎的な反応の積重ねで文字通り組立てられる染料はなかでもその恩恵は無限といってよいだろう。

アゾ染料の合成を例にとって考えてみても、この事情はうなずける。たとえば、分散染料 Celliton Orange GR

* 東京大学生産技術研究所（東京都港区麻布新電土町

** 常識的な意味での

の合成では¹⁾, NH_2 は 7 種 (アセチル化, ニトロ化, 加水分解, ジアゾ化, カップリング, メチリデン化, 加水分解) もの異なった反応を司さどっている。

特にジアゾ化反応は, 芳香族 NH_2 特有のものであり, またカップリング反応は, OH や NH_2 の存在を不可欠とする。

以上のように化合物の合成の一例をとってみても, OH や NH_2 のもつ反応性がいかに大きく寄与しているかがわかる。

ところで, OH や NH_2 はその電子的な構造が類似しているため反応的に非常に類似しているが, 特に合成化学上 OH と NH_2 は全く同一とみなしてよく, かつ $\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_2$ の変換と考えられる反応が非常に多い。

たとえば, 酢酸と酢酸アミドについていうと,

酢酸のカルボキシル基の OH は, 塩素化を経て NH_2 に変換され, 酢酸アミドの NH_2 は加水分解によってもとの OH にもどる。

次のアントラキノン誘導体のベンゾイル化は応用面での好例であり²⁾,

Bucherer の OH-NH_2 交換反応に³⁾, キニザリンのアミノ化反応に⁴⁾, われわれはその典型をみる。

このように $\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_2$ 交換反応は合成上非常に有用であるが, たえず逆の反応の可能性が存在し, 特に $\text{NH}_2 \longrightarrow \text{OH}$ の反応は酸化, 分解へと進む契機ともなっている⁵⁾。ともかく, $\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_2$ は興味ある類似性と考えられよう。

このほか, OH や NH_2 は他の置換基との間で重要な変換反応を行うが, その例は数限りなく存在する。

さて, OH , NH_2 の次の大きい役割は, その助色団 (auxochrome) としての働きであろう。

既述のように, OH , NH_2 は lone pair 電子を有しているため, π -電子系と相互作用をなし, 諸反応を容易にする働きを示すが, この働きがスペクトル的にはいわゆる助色団となって現われてくる。

lone pair 電子は π -電子系の一員となり (非局在化) エネルギー準位を低下させ, その結果色を深め (深色効果), 吸光度を増大させ (濃色効果), いわゆる助色団としての働きを示すこととなる。

たとえば, 最も卑近な例をアントラキノン誘導体に見ることができる。

NH_2 が 1 個アントラキノン (黄色) の 1-位に導入されると赤紫色となり, 1, 4-位に 2 個導入されると青色となる。しかし, この働きも強い電子吸引基が存在しないと効果的でなく, 上記アントラキノンは最も効果的な例であり, 次にあげる *p*-ジスアゾベンゼン誘導体はあまり効果的でない例に含まれる。

とにかく, 深い色を出すためには, 染料構造中にこれらの基は少なくとも存在を要求され, 重要なものとなる。

合成的な立場からも, 大抵これらの基は存在することとなるから, 二重の働きをなしているといえよう。

第 3 の役割は, 染色の問題に数多く表われてくる。

OH および NH_2 が酸性および塩基性を示すことはよく知られている。芳香核上での OH の酸性は pK_a 8~11 と微弱なものであるが⁶⁾, それでもなお金属置換が可置である。特に, アゾ基 ($-\text{N}=\text{N}-$) またはカルボニル基 ($>\text{C}=\text{O}$) などが隣接して存在すると安定な金属錯塩 (キレート) を形成するため, 含金属染料, 媒染染料, 改質ポリプロピレン用染料などにとっては染色上重要であ

る。

一方 NH_2 の塩基性は pK_b 5~10 と比較的強く⁹⁾, この基(アルキル置換を含めて)が存在すると“塩基性”染料となる。この塩基性は, 絹, 羊毛, ポリアクリロニトリル繊維などの染色の直接のにない手となる。

しかし, これらの基が酸・塩基のゆえに, これと反対の試薬と容易に反応し, かつこれらが助色団として π -電子系の一員であるため, 電子状態に大きい影響をもたらすことになる。すなわち, 酸・アルカリによる変脱色が起こってくる⁹⁾。

OH , NH_2 は典型的な水素結合を行う。この水素結合の力は, 直接染料の染着力の一部をにない重要である⁹⁾。さらに, 水分散系を形成して染色を行う場合(たとえば分散染料), OH や NH_2 の存在は水分散性を良好にする。 OH や NH_2 の無機性値が 100, 70 と非常に大きく, 親水性であることを考えれば, この傾向は当然のことであろう。この傾向は逆に耐水堅ロウ度を低下させる原因ともなるが, 対溶性性(たとえば, トリクレン)を増大させドライ・クリーニング堅ロウ度を向上させている。

以上, OH , NH_2 が果たす役割はほとんど無限といてよい位である。しかし, ほとんどこれらの positive な役割と平行して, negative な役割が存在する。

なかでも, これらの基の高い反応性に起因する分解反応はいちじるしい例を提供する。

たとえば, OH や NH_2 は空気中の酸素, 水分で容易に分解され, この分解は母体化合物にまで及ぶ。つまり, OH や NH_2 は酸化分解の「きっかけ」を与える訳である。この分解に紫外線や可視光線が大きく作用すれば, 反応は助長され, いわゆる光分解(光退色)の現象となる。

OH や NH_2 の存在が光による分解を促進するという事実はかなり古くから知られており⁹⁾, lone pair 電子がその働きをしていることも, NH_2 や OH の lone pair 電子をおさえる(たとえば, アセチル化, クロル化など)ことにより, 耐光性が向上する事実からいわれている^{6, 10)}。

また, OH や NH_2 の水素は酸化に対して鋭敏であり, このため OH では $-\text{O}-\text{CH}_3$, $-\text{O}-\langle \rangle$ などのエーテル結合や金属とのキレート結合で保護したり, NH_2 では $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ などの N-アルキルの形で保護したりしているが, この保護はあくまで“水素”のものであり, OやNがもつ本来の lone pair 電子の保護(おさえ)とはならない。依然として lone pair 電子による分解反応が残存する訳である。それゆえ, これらの基が存在する限り,

酸化, 分解反応は不可避であるということができよう。 OH や NH_2 が全く存在しない化合物や^{10, 11)}, それらが占める割合がごく少ない化合物が大きく抵抗を示す事実¹²⁾は, この事情を明確に証明している。

以上, 「 OH , NH_2 の合成化学における役割と功罪」について述べて来たが, これは(IV)や(V)で述べるポリオレフィン用染料の各種堅ロウ度(特に耐光堅ロウ度)に, これらの基が及ぼす影響を帰納的に引き出そうとの一つの試みであった。

さて, アルキル基は一括してアルキル性を示すことは周知の通りであるが, 一つ興味をひくものに第3級ブチル基があり, この特異な原子団についての知識もまた必要ではあるまいか。

III. *t*-ブチル基と堅ロウ度

t-ブチル基はその特徴ある構造が示しているように, α -炭素上に水素が存在しないため, 通常の酸化に対してかなり強く抵抗することが知られている¹³⁾。

一般に, アルキル基が芳香核上に存在する場合, α -位にある水素は非常に反応性に富み, 容易に酸化を受け酸化分解を行なってしまう傾向が強い*。

この意味において, α -水素が存在しない *t*-ブチル基は当然安定なものと推察できよう。

また, 中心の炭素は3個のメチル基の I-効果¹⁴⁾および H-効果¹⁵⁾のため電子供与的である。

つまり, *t*-ブチル基は, 酸化に対して強く, かつ電子供与的な基であるといえる。

ところで, この *t*-ブチル基をもつ染料は, すでに特許や報文の中に, 分散染料(モノアゾ), 油溶性染料(ジスアゾ), 直接染料, クロム染料, トリフェニルメタン系染料, シアニン系染料, アントラキノン系染料, ケイ光染料と多方面にわたって多数見うけられるが, この基が染色上の諸性質に与える影響について触れたものは数多くはない。

しかし, この基独特の効果を探求する目的の研究も 2, 3あり, 以下これらの研究を中心にして *t*-ブチル基と堅ロウ度について述べてみたい。

* クメン法のイソプロピル基は好例である。

たとえば³¹⁾,

以上、「*t*-ブチル基を有する染料の堅ロウ度」について述べてきたが、ここでこれを取りあげたのは、最近とみにポリオレフィン用染料中に目立つようになってきている *t*-ブチル基の“染料における特性”を見出そうとしたものであり、この特性は、後で述べるわれわれの研究の主体的な支えとなった。

IV. ポリオレフィン用染料の現状

現在までに「ポリオレフィン用」と銘打って表われた染料には、大別して次の6種の型がある。

- 1 モノアゾ染料
- 2 ジスアゾ、トリスアゾ染料
- 3 アントラキノン染料
- 4 改質ポリプロピレン用染料
- 5 ケイ光増白染料
- 6 その他の染料

これらの染料はすべて、未改質の繊維用であるが、4には、今後の有力な方向と考えられる金属塩改質ポリプロピレン用の染料が含まれている。

以下これらの各型の染料について、具体的な例を報文総説、特許から集め、その構造上および染色上の特徴、欠点などを述べてみよう。

1. モノアゾ染料 Glanzstoff は、次の構造をもつモノアゾ染料で染色を行っている³²⁾。

寺村らは、*p*-クロロアニリン → *p*-アルキルフェノール系のモノアゾ染料を報告している³³⁾。優れたものとして、

Bayer は、次の構造で代表される染料で染色を行っている³⁴⁾。

三井化学は、比較的長いアルキル基を有するモノアゾ染料を特許に出している³⁵⁾。たとえば、

黒木らは³⁶⁾、次の染料を報告している。

これらのモノアゾ染料の構造上の特徴は、アルキル基を必ず含有していることであり、このアルキル基の導入により疎水性（脂肪性）が付与され、繊維に対する親和性が高められている。アルキル基としては、低級より高級が好ましく、異性体間では、直鎖状より枝分れ状が優れた染色効果を与える³⁵⁾。これらのモノアゾ染料は繊維を中～濃色（黄色）に染色し、日光、洗たく、摩擦に比較的堅ロウであるが、染料が被染物から他へ移染しやすいことやドライ・クリーニング堅ロウ度が極度に悪いことなどの欠点を有している³⁷⁾。

2. ジスアゾ、トリスアゾ染料 Acna はぼう大な数に昇るジスアゾ、トリスアゾ染料を特許に出している^{38, 39)}。

代表的な例として、

寺村らは³³⁾、アルキル基を有するジスアゾ染料の研究を行っている。染色性の優れたものとして、

黒木らは、ジアゾ成分とカップリング成分の組合せを変え、染色性を検討している³⁶⁾。染色性のよいものとして、

永井らは、アミノ基や水酸基を持たないジスアゾ染料の研究を行ない、耐光堅ロウ度8級を得ている^{11,40)}。

まず、これらジスアゾ、トリスアゾ染料の構造上の特徴から述べよう。これらは、アゾ基によって直線形にベンゼンまたはナフタリン核が結合された母体構造を持ち芳香核上には、少数の中～高級アルキル基か、または数個の低級アルキル基が存在している。

これらのアルキル基の導入は染料に疎水性さらに脂肪性を付与し、繊維に対する親和性を高めるものであるがアルキル基による脂肪性と染料母体からくる芳香性との間に適度のバランスが保たれる必要があるため³³⁾、おのずと制限がある。

アルキル基は、1でも述べたように、直鎖状のものより枝分れ状の方が好ましい。

一般に、ジスアゾ、トリスアゾ染料の諸種堅ロウ度はかなり高く、ポリオレフィン用染料の主要部分を占め、多数実用に供されているが、まだ「完全だ」と言えるものがない現状である。

3. アントラキノン染料 Acna は、アントラキノン染料に関しても数種の特許を出している⁴¹⁾。

2,3 例をあげると、

寺村らは、アントラキノン系では、たとえば次の構造

の染料を報告している³³⁾。

BASF は、日光に対して保護作用を持つ染料の特許に出している⁴²⁾。たとえば、

黒木らは、次の構造のアントラキノン染料を報告している³⁶⁾。

三井化学は、次の構造で代表されるアントラキノン染料の特許に出している⁴³⁾。

永井らは、1,4-ジアリールアミノ体型アントラキノンの研究を行なっている⁴⁴⁾。たとえば、

アントラキノン染料はアントラキノンが染料母体であるため容易に深い色を出すことができ、重要銘柄である。

特に、1,4-位にアミノ基を持つ1,4-ジアミノ体は多数報告されており、ポリオレフィン用の青色染料を提供している。

1,2 で述べたように、繊維に対する親和性を付与するためのアルキル基は、窒素を通して結合される場合が多く、直接アントラキノン核に導入される場合もある。

しかし、一般にこれらのアントラキノン染料は繊維上にあっては耐光堅ロウ度が悪く、またドライ・クリーニングに対する抵抗性も弱い。

耐光堅ロウ度はバット酸法による染色でかなり向上するが、今度は摩擦堅ロウ度が低下するので、なお問題点が残る。

4. 改質ポリプロピレン用染料 ここでいう「改質」とは、少量の金属（たとえば、Ca, Ba, Zn, Ni, Sn）を高級脂肪酸塩または酸化物の形で加え、混合紡糸するも

ので、繊維はこの改質によって、これらの金属とキレート形成し得る多くの染料で染色可能となる。

I.C.I. は、次の構造のオキシキノリンアゾ染料で、Niで改質したポリプロピレンの染色を行ない⁴⁵⁾、

また、次のアリザリン誘導体による染色も特許に出している⁴⁶⁾。

寺村らは、アルキル基をもつアリザリン誘導体で、種々の金属による改質ポリプロピレンの染色を行なっている⁴⁷⁾。たとえば、

これらの染料の構造上の特徴は、いうまでもなくキレート形成をし得る特殊構造をもつことであるが、なおポリプロピレンに対する親和性を増大させるために、アルキル基が導入される場合が多い⁴⁷⁾。

一般に、これらの改質ポリプロピレン用染料は、次に示すように繊維に含有された金属とキレートを形成するため、かなり高い堅ロウ度の染色が得られ、特にドライ

クリーニング堅ロウ性に優れている。しかし、耐光堅ロウ度はあまり高くなく、また金属によって色調が変化したり⁴⁷⁾、キレートが不完全だと摩擦堅ロウ度が悪いなどの欠点をもつ³⁸⁾。

金属による繊維の改質は繊維自体の劣化をきたさず、比較的低コストで行え、しかも上述のようにかなり堅ロウな染色が得られているから、ポリオレフィンの染色における一方向として有力なものであろう。

5. ケイ光増白染料 Ciba ではポリオレフィン用ケイ光増白剤として、2,3 の特許を出している⁴⁸⁾。たとえば、

BASF では、次の構造の増白剤を特許に出している⁴⁹⁾。

Geigy では、たとえば次の構造のものを増白剤に用いている⁵⁰⁾。

三井化学は、たとえば次の化合物を特許に出している⁵¹⁾。

日本ソーダは、たとえば次の構造のものを採用している⁵²⁾。

具体例でわかるように、ポリオレフィン用の増白染料は、ベンジキサゾール、チオフェン、スチルベン系が主体であり、実用に供されているが、増白作用の強いものや耐光堅ロウなものが少ない。

6. その他の染料 Geigy では、次の媒染染料でポリプロピレンの染色を行なっている⁵³⁾。

寺村は、アルキル基を有する媒染染料で染色を行ないドライ・クリーニング堅ロウ度4級を得ている^{54, 57)}。たとえば、

Sandoz では、たとえば次の染料による染色を特許に出している⁵⁵⁾。

Glanzstoff はテトラシアノエチレンとインドールまたはピロールの反応生成物でポリプロピレンを染め⁵⁶⁾ている。たとえば⁵⁶⁾、

Höchst では、次の縮合染料でポリプロピレンを染めている⁵⁷⁾。

Bayer では、たとえば次の縮合染料を用いている⁵⁸⁾。

その他、多数の染料・顔料による染色が試みられ、報告されている。たとえば、酸性・塩基性染料⁵⁹⁾、建染メ染料⁶⁰⁾、分散染料⁶¹⁾、油性染料⁶²⁾、有機顔料⁶³⁾など。

これらの染料・顔料には、特殊な染色法（たとえば、アゾニック染色⁶⁴⁾、バット酸法⁶⁵⁾、溶剤・キャリアー染色、原液着色法⁶⁶⁾など）が用いられているが、一般に高い堅牢度が期待されず、実用上問題点も多い。

V. われわれの企みと成果^{11, 40)}

IIで述べたごとく、染料中に NH_2 や OH が存在すると光分解に対する「きっかけ」を提供し、日光に対する堅牢性がいちじるしく低下する。われわれは、 NH_2 や OH を少ししかもたない Sirius 染料や、または全く所有しない染料が日光に対して強く抵抗することを考慮して、これらの基の存在しない染料を合成することを企みの第一とした。この企みにそって、染料母体はまず、*p*-ジスアゾベンゼンを選んだ。その理由は、この化合物自体が日光に対してかなり堅牢であること（1%染めで6級）、洗たくおよびドライ・クリーニング堅牢度が、3級および3級と比較的良好であることなどの知見を得たことによる。

OH や NH_2 が存在しないために母体構造だけでもポリプロピレンに対して十分染着力を示したが、なお親和力を増大せしめるために、われわれは *t*-ブチル基を導入した。

この基はIIIで述べたごとく酸化に対して強く、かつ電子供与的であるため、特殊なアルキル基的役割をも行ない得ると考えたからである。第二の企みとして、その導入位置は既述のように *o*-位が耐光堅牢性を低下させるとの報告²²⁾があるのでこれを除き、*m*-および *p*-位に限定した。したがって中間のベンゼン核上および両端の *o*-位上にはこの基が存在しない。

以上の企みにそった染料は、次の構造となる。

ここで、Rは *t*-ブチル基を示し、アゾ基に対して、*m*-または *p*-位に存在する。

(1) は非対称、(2) は対称 *p*-ジスアゾベンゼンと呼ばれ、次の過程を経て合成する。

(1) の合成過程

(2) の合成過程

われわれが行なった2,3の合成結果を表1、表2に示す。

表1 (1) の収率および融点

R(1)	全収率 (%)	融点 (°C)	外 観
H	98.1*	168.5~9.5	銅光沢板状結晶
<i>m</i> -Et	62.0	111.5~2.5	だいたい色微針状結晶
<i>m</i> - <i>t</i> -Bu	49.2	93.0~3.5	トウ赤色微針状結晶
<i>p</i> - <i>t</i> -Bu	55.4	140.5~1.0	トウ赤色板状結晶
3,5-(<i>t</i> -Bu) ₂	55.0	137.0~8.0	だいたい色微針状結晶

* 最終段階の収率

表2 (2) の収率および融点

R(2)	全収率 (%)	融点 (°C)	外 観
<i>m</i> - <i>t</i> -Bu	46.7	154.0~6.0	トウ赤色綿状結晶
<i>p</i> - <i>t</i> -Bu	56.0	243.5~4.5	トウ赤色綿状結晶
3,5-(<i>t</i> -Bu) ₂	55.7	292~3	トウ赤色綿状結晶

かくして合成した(1),(2)でポリプロピレンの染色

を行ない、次の結果を得た。

(1) および (2) は通常の非イオン、またはイオン活性剤を含む水分散浴 (100°C) で、未改質、未処理のポリプロピレンを黄～だいたい色に染色し、染料濃度を変えることにより淡色から濃色の染色物を与えた。

ポリプロピレンへの染色性には表 3 に示す系列がみられ、*t*-ブチル基の影響が大きかった。

表 3 ポリプロピレン・フィルムの色層による染色性

3,5-(*t*-Bu)₂・(2) > *p*-*t*-Bu・(2) > *m*-*t*-Bu・(2) ~ 3,5-(*t*-Bu)₂・(1) > *p*-*t*-Bu(1) > *m*-*t*-Bu・(1) ~ *m*-Et・(1) > *m*-Me・(1) > H・(1)

染料母体もかなり高い染色性を示し、OH, NH₂ の不在が示すプラスの効果を知った。

また、3,5-(*t*-Bu)₂・(2) および *p*-*t*-Bu・(2) は染色力が非常に強いため、均染性が悪く、表面吸着の傾向がみられた。

次に、染色したポリプロピレンについて、耐光、洗タク、摩擦、昇華およびドライ・クリーニング堅ロウ度試験を行ない、次の結果を得た。

表 4 諸種堅ロウ度試験結果

R	耐光堅ロウ度(級) 染色濃度(%)			洗タク堅ロウ度(級)			
	0.1	1.0	2.0	変退色	PP汚染	綿汚染	染色濃度(%)
<i>m</i> -Et(1)	6~7	6~7	7~8	4~5	4	5	1.0
<i>m</i> - <i>t</i> -Bu(1)	6<	8	8	3~4	4	5	1.0
3,5-(<i>t</i> -Bu) ₂ (2)		4~5		3	5	5	1.0

JIS L-1044, フェードオメーター使用, 第2露光法

JIS L-1045, MC-2法 (50±2°C)

摩擦堅ロウ度(級)			昇華堅ロウ度(級)				ドライ・クリーニング試験(級)		
乾式	湿式	染色濃度(%)	変退色	PP汚染	アセテート汚染	染色濃度(%)	変退色	PP汚染	染色濃度(%)
4~5	4~5	1.0	3	2~3	3~4	1.0	3	5	1.0
3~4	3~4	2.0	3	4	4~5	1.0	2	5	1.0
2~3	4	1.0	4~5	4~5	4~5	1.0	1	5	1.0

JIS L-1048, クロックメーター使用

JIS L-1051 A法, 120°C, 5時間

ISO 法, パークロールエチレン使用

表 4 から、諸種堅ロウ度の内、耐光堅ロウ度が特に優れていることがわかる。

m-*t*-ブチル-*p*-ジスアゾベンゼン(*m*-*t*-Bu・(1))は1.0%染めで最高値8級を示し、*m*-エチル-*p*-ジスアゾベンゼン(*m*-Et・(1))は6~7級を与えた。さらに0.1%の極淡色においても、これらは6級以上および6~7級と非常に堅ロウであり、この値が特許や報文に表われたポリオレフィン用染料の濃色染め(4~6%)でやっと得られる数値であることを考えると、極淡色用染料としても優れたものであるといえる。

他の堅ロウ度に関しても、かなり良好な結果を得たが OH や NH₂ の不在からくる対溶剤性が悪く、特に 3,5,3'',5'''-テトラ-*t*-ブチル-*p*-ジスアゾベンゼン(3,5-(*t*-Bu)₂・(2))のドライ・クリーニング堅ロウ性が十分でない。

VI. む す び

以上のような概観であり、ポリオレフィン繊維の染色は近く解決を見ることと思うが、それがどういう形で落着するかはまだ不明である。

たくさんの特許や研究報文に現われた染料と染色の分野のうちで、われわれの見出した *m*-*t*-ブチル-*p*-ジスアゾベンゼンが8級という耐光堅ロウ度を有していることは注目すべきことであるが、多くの学者の検討によってもその理論はまだ未詳である。

ふり返って繊維と染料の歴史を見る時、その戦いはモメン直接染料の Congo Red から始まる。酸性染料で染まらなかったモメンが、やはり酸性の染料に属している直接染料で染まり得たことは正攻法的な方法論としてはまことにパラドックスに満ちているといえよう。たとえば、長型構造という未開の因数があったとしても、その発見者である Böttiger は卓抜であったか、または全く偶然の幸運人であったろう。ポリプロピレン繊維の出現する前に一時難染性をうたわれたポリアクリロニトリルは正攻法的な研究の末に、カチオン染料を見出して泰山鳴動……の感があったことはわれわれの記憶に新しい。

合成繊維の時代に第2の難染性繊維としてデビューしたこのポリプロピレンにポリアクリロニトリルの場合におけるカチオン染料のようなものがあるのかどうかははなはだ疑わしいが、なお、いろいろの努力が望ましいのである。

われわれが見出したジスアゾベンゼン系染料は、OH も NH₂ ももっていないところに苦心があるが、染料の常道から言えば邪道の感を免れない。勝手に合成された新しい繊維に対して、いかに染料-染色界が苦悩しているかは周知の通りであって、染料界はいつも従の立場に立たされて来たように思う。

しかし、すでに触れたように、オリゴマーの化学においては、非高分子グループが中原の鹿、いや中間の鹿を追うことに成功するであろうし、有機半導体の分野においても高分子グループと非高分子グループにおいては、後者の方に相当の分があるようである。これらの近代的分野における両グループの活躍を考える時、染料界も漸く繊維の従的立場より脱して独自の活動をする日が近いことと思う。ポリオレフィン繊維に対する染料の問

題こそ繊維問題に対する有終の美となるのではあるまいか。
(昭和39年7月8日受理)

文 献

- 1) 細田, 理論製造染料化学 p. 637 技報堂 (1957);
"Colour Index Vol. 3" p. 3014 (1956)
- 2) 細田, *ibid.* p. 704; BIOS, 1493
- 3) "Org. Reactions Vol. 1" p. 105 (1942)
- 4) FIAT, 1313; BIOS, 1484
- 5) M. Couper, *Text. Res. J.* **21** 720 (1951)
- 6) 飯島, 工化 **67** 50 (1964)
- 7) R.J. Goldacre et al., *J. Chem. Soc.* **1949** 1724
- 8) 黒木, 染色の化学 p. 78 楨書店 (1956)
- 9) Gebhard, *J. Soc. Dyers Colourist.* **25** 305 (1909)
- 10) S.V. Sunthakar, "Recent Progress in the Chemistry of Natural & Synthetic Colouring Matters & Related Fields" p. 517 (1962)
- 11) 永井ら, 工化 **67** 88 (1964)
- 12) 関戸, 有合化 **14** 228 (1956)
- 13) たとえば, B.M. Wepster et al., *Rec. trav. chim.* **75** 349 (1956)
- 14) P.H. Hermans, "Theoretical Org. Chem." Elsevier publishing Co. p. 374 (1954)
- 15) E.S. Gould, "Mechanism. & Structure in Org. Chem." p. 50 (1959)
- 16) I.N. Zhmurova et al., *Ukrain Khim. Zhur.* **21** 504 (1955); *C.A.* **50** 708 (1956)
- 17) I.N. Zhmurova et al., *Zhur. Obshchei Khim.* **23** 874 (1953); *C.A.* **48** 3963 (1954)
- 18) I.N. Zhmurova et al., *ibid.* **23** 493 (1953); *C.A.* **48** 3964 (1954)
- 19) A.T. Peters et al., *J. Chem. Soc.* **1959** 3928
- 20) T.W. Campbell et al., *J. Am. Chem. Soc.* **73** 5122 (1951)
- 21) A.B. Sen et al., *J. Indian Chem. Soc.* **29** 931 (1952); *C.A.* **47** 7219 (1953)
- 22) T. Nishi et al., *Bull. Yamagata Univ. Engr.* **4** 119 (1957); *C.A.* **52** 21112 (1958)
- 23) A.T. Peters et al., *J. Chem. Soc.* **1952** 1368
- 24) British Celanese, *BP* 593,485 (1947)
- 25) 遠藤ら, 信州大学繊維学部研究報告 **6** 140 (1956)
- 26) *ibid.* **8** 130 (1958)
- 27) Geigy, *BP* 762,905 (1956)
- 28) O. Bayer et al., *USP* 2,669,561 (1954)
- 29) Ciba, *BP* 705,961 (1954)
- 30) BASF, *GP* 836,383 (1952)
- 31) Franz Frisch, *USP* 2,776,959 (1957)
- 32) Glanzstoff, *BP* 838,687
- 33) 寺村ら, 繊維誌 **18** 436,518,522 (1962); *ibid* **19** 305,310 (1963); 有合化 **20** 315 (1962)
- 34) Bayer, *Belg. P* 617,127
- 35) 三井化学, 日特公 昭38—10,739
- 36) 黒木ら, 工化 **67** 11 (1964)
- 37) 寺村ら, 高分子 **12** 400 (1963)
- 38) Acna, *BP* 880,858; 894,661; 895,438; 895,439; 896,909
- 39) *BP* 899,316; 902,189; 903,369; 904,963; 905,321; 910,028; *Belg. P* 598,448
- 40) 永井ら, 日本化学会第17年会発表・講演要旨集 p. 267 (1964)
- 41) Acna, *BP* 872,882; 896,318; *Italy P* 632,108; *Belg. P* 621,544
- 42) BASF, *GP* 1,133,696
- 43) 三井化学, 日特公 昭38—10,741
- 44) 永井ら, 未発表
- 45) I.C.I., *Belg. P* 625,429
- 46) I.C.I., *Belg. P* 625,430
- 47) 寺村ら, 日本化学会第17年会発表・講演要旨集 p. 272 (1964); 染色工業 **11** 499 (1963)
- 48) Ciba, 日特公 昭37—14,624; 昭38—25,777; 昭38—1,036
- 49) BASF, 日特公 昭37—13327
- 50) Geigy, 日特公 昭37—16993; 昭38—5574
- 51) 三井化学, 日特公 昭38—25,832
- 52) 日本ソーダ, 日特公 昭38—25,836
- 53) Geigy, *BP* 921,975
- 54) 寺村ら, 日本化学会第16年会発表 (1963)
- 55) Sandoz, *FP* 1,335,250
- 56) Glanzstoff, *GP* 1,111,143; 1,119,223
- 57) Höchst, 日特公 昭36—16,489
- 58) Bayer, 日特公 昭38—10,382; 昭38—19,639
- 59) Courtaulds, *BP* 935,558
- 60) Hercules, *USP* 3,056,643; BASF, *BP* 940,495
- 61) 相宅, 染色工業 **8** 539 (1960); I.C.I., *BP* 921,063; 保土谷化学, 日特公 昭38—24,795
- 62) 矢野ら, 染色工業 **10** 319 (1962); Courtaulds, *BP* 921,430; Acna, *Belg. P* 632,316
- 63) Reeves Bros, *USP* 3,052,510; Sandoz, *Swiss. P* 362,676
- 64) 井上商事, 日特公 昭38—11,875
- 65) Hercules, *Chem. Week*, Jan. 7, 43 (1961)
- 66) Montecatini, *GP* 1,073,681

なお, 総説として今までに次のようなものがある。

- 1) 岡崎, 染色工業 **9** 18 (1961)
- 2) 中井, *ibid.* **9** 28 (1961)
- 3) 田中, 寺村, 有合化 **20** 315 (1962); 高分子 **12** 400 (1963)
- 4) 黒木ら, 化学と工業 **15** 604 (1962); 染色工業 **10** 703 (1962); 工化 **67** 11 (1964)
- 5) 赤松ら, "住友化学" 1963 特集号 p. 23; 染料と薬品 **9** 230 (1964); *ibid.* **9** 323 (1964)
- 6) 永井ら, 化繊月報 **17** 3 (1964); 高分子 **13** 799 (1964)
- 7) H.P. Baumann, *Am. Dyestuff Repr.* **52** (14), 37 (1963)
- 8) L. Hoffmann, *Spinner Weber Textilveredl.* **81** 227 (1963); *C.A.* **59** 794 (1963)
- 9) O. Harva et al., *Teknillisen Kemian Aikakauslehti* **20** (6) 225 (1963); *C.A.* **59** 5305 (1963)
- 10) P.L. Stright, *Am. Dyestuff Repr.* **53** (8), 51. (1964)