

タンパク質繊維のキレート化による熱転写捺染

山崎 隆・藤井まり子・村岡雅一郎*・中林 正子*

Heat Transfer Printing by Chelation of Protein Fibers

Takashi YAMAZAKI, Mariko FUJII, Yoichiro MURAOKA*,
and Masako NAKABAYASHI*

Received September 30, 1986

抄録 染色中に繊維上で金属錯体を形成できる昇華性染料を用いて、タンパク質繊維（絹・羊毛）の熱転写捺染を研究した。種々の金属塩による前処理は、界面活性剤、尿素、乳酸を含む溶液に金属塩を溶解して処理し、乾燥させた。アゾ基に関連した2つのオルソ位にカルボキシル基、水酸基、アミノ基を持つモノアゾ染料を合成し、200°C、30秒間熱転写捺染した。捺染後、100°C、30分間スチーミングを行い、染料の繊維内部への拡散とキレート化を達成させた。捺染物は金属塩の種類によって同一染料で広い範囲の色相を示した。

索引語 熱転写捺染、昇華性染料、キレート化

Abstract. The heat transfer printing of pretreated protein fibers (Silk and Wool) using sublimable dyes that form metal complexes on the fiber during printing was studied. The pretreatment were carried out adding a mixture of various kinds of metal salts, surfactant, urea and lactic acid and then drying. Row molecular weight monoazo dyes containing salicylic acid residues or hydroxyl or amino groups on carbon atoms in two ortho positions relative to the azo group were synthesized and these dyes were printed to fabric at 200°C for 30 seconds. After printing, dye diffusion from fiber surface and chelation were achieved by steaming the fabric at 100°C for 30 minutes. Prints were obtained in a wide range of color with various metal salts by a singl dye.

Key Words: Heat transfer printing, Sublimable dye, Chelation.

I. 緒 言

熱転写捺染は、水系による通常染色法と比較してはるかに短時間のうちに鮮明で精緻な模様の捺染ができる簡便さが評価されて、多種多様な、たとえば一般的な衣料品だけでなく、カバン、下敷、カレンダーなどの雑貨品やワンポイント様模などの製品が開発されている。大規模な設備や高度の熟練を要する技術者を必要とせず、環境汚染の心配がない点など優れた特徴を有する。これらに用いられている染料は、繊維の種類によって当然異なるが、疎水性繊維たとえばポリエステルには分散染料、特に160～200°Cの温度範囲で昇華又は蒸発する染料が用い

* 平安女学院短期大学

られている。このような熱転写捺染の利点を応用して、他の繊維にも適応した種々の染料を用いた方法が開発されている。その一部を表1に再録した。¹⁾

消費性能の面から見た場合、熱転写捺染物の堅ろう性は一般に良好であるが、染料の昇華・蒸発を利用する染法であるため被染物からの再昇華性（たとえばアイロン）も改善が望まれている。²⁾

Table. 1 Various dyes used in commercial transfer ink

Fiber	Dye	Transfer paper	Transfer efficiency (%)
Wool and other animal fibers Silk	Reactive dye	Noncoat craft	90 ~ 95
Nylon 6 Nylon 66	Reactive dye Neolan	„	85 ~ 90
Acrylic	Basic dye	„	90
Modacrylic	A part of basic dye	„	98
Cotton	Direct dye Reactive dye	Coat craft	35 ~ 70
Viscose	Direct dye Reactive dye	„	40 ~ 80

熱転写捺染物の昇華堅ろう性を改善するために、極性が小さく非イオン性で昇華性を持つ金属キレート型染料を合成し、この染料を用いて熱転写捺染したポリエステル、ナイロン、木綿、レーヨン、およびポリエステル／綿平織物5種の染色布を煮沸状態でキレート処理し、その昇華堅ろう性を検討した結果の一部を報告した。³⁾

タンパク質系繊維である絹や羊毛は分散染料に対して親和性を持たないが、一方種々の金属イオン溶液処理によって金属を吸着する性質を持っている。この性質を利用して金属イオンを媒染剤とし、昇華性を持つ極性の小さな非イオン性金属キレート型染料を合成し、タンパク質繊維に熱転写捺染を行い、種々の金属イオンによるキレート化と色相変化を検討した。

同様の考え方で、羊毛に対する Cr イオンとの転写捺染については、P. Rex. Brady ら⁴⁾によって既に報告されているが、染料の昇華・気化挙動の詳細は報告されていない。本報では特に染料の昇華・蒸発温度・キレート化に対する金属イオンの種類による染着効果と色相変化について報告する。

II. 実験方法

II-1 染料合成

染料の合成は表2に示したように resorcinol (染料1, 3, 5, 7), 2-methylresorcinol (染料2, 4, 6), 2-naphtol (染料8~10), 6-bromo-2-naphtol (染料11), 2, 4-toluendiamine (染料12, 14, 16), 3-phenylenediaminedihydrochloride (染料13, 15, 17), 3-diethylaminophenol (染料18), 及び salicylic acid (染料19) と 2-aminophenol (染料1, 2, 8, 12), 4-chloro-2-aminophenol (染料5, 6, 9, 11, 15, 16), 4-methyl-2-aminophenol (染料3, 4, 13, 14), 4-nitro-2-aminophenol (染料7, 10, 17), 5-nitro-2-aminophenol (染料18), 及び

Table. 2 Combination of diazonium and coupling components used syntheses of sublimable dyes

diazonium component coupling component	2-aminophenol	4-chloro-2-aminophenol	4-methyl-2-aminophenol	4-nitro-2-aminophenol	5-nitro-2-aminophenol	4-chloro-aniline
resorcinol	Dye 1 EtOH	Dye 5 EtOH	Dye 3 EtOH	Dye 7 Acetone		
2-methylresorcinol	Dye 2 EtOH/H ₂ O	Dye 6 EtOH/H ₂ O	Dye 4 EtOH/Acetone			
2-naphthol	Dye 8 EtOH	Dye 9 Acetone		Dye 10 Acetone		
6-bromo-2-naphthol		Dye 11 Not recrystallized				
2,4-toluenediamine	Dye 12 EtOH/H ₂ O	Dye 16 EtOH	Dye 14 EtOH/Acetone			
3-phenylenediamine- dihydrochloride		Dye 15 EtOH/H ₂ O	Dye 13 EtOH/Acetone	Dye 17 EtOH/ Acetone/DMF		
3-diethylaminophenol					Dye 18 DMF	
salicylic acid						Dye 19 Acetone

4-chloroaniline (染料 19) のジアゾニウム塩とを反応させることによって合成した。反応の詳細については P. Rex. Brady ら⁴⁾ の方法に従った。以下の染料表示は表 2 の染料番号で述べる。また、表 2 の染料番号の下に記した溶媒は再結晶精製に使用した。

II-2 染料の熱的性質

染料の昇華・融点・蒸発温度は西田の方法⁵⁾ に準じて微量融点測定装置 MP-3 S 型（柳本製作所）と示差走査熱量計（理学電機）を併用して決定した。

II-3 金属イオンによる織物前処理

金属塩溶液は、水 300ml, ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム 20g (6.66%), 乳酸 5 g (1.66%), 尿素 25g (8.33%) の溶液に、塩化アルミニウム ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 塩化第二クロム ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 塩化コバルト ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 硫酸ニッケル ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 塩化亜鉛 (ZnCl_2), 及び塩化第二スズ ($\text{SnCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) の 8 種類の金属塩 0.01 モルを加え調製した。ただし、塩化アルミニウム、塩化第二スズの溶液は沈殿を生じたためにラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの代わりに非イオン界面活性剤 3 g (1%) を用いた。精練済みの絹、羊毛織物を金属塩溶液に 1 分間浸漬した後、60% の絞り率で絞り、乾燥器 (120~140°C) で 1 分間乾燥させた。

II-4 転写紙の作成と転写方法

転写紙は、染料を濃度 1.7% になるように 4% アルギン酸溶液に混入して充分攪拌し、ハンドスクリーン法で作製した。転写には実験用ホットプレス機（ゴンノ油圧機製作所）を用いた。あらかじめ 200°C に加熱した上・下熱板の間に試料布及び転写紙をはさみ、ゲージ圧 10 kg/cm² で 30 秒間転写した。

II-5 染着濃度と色相の測定

色相の測定は転写織物を自記分光光度計 U-3200 形（日立製作所）に積分球を装着して反射

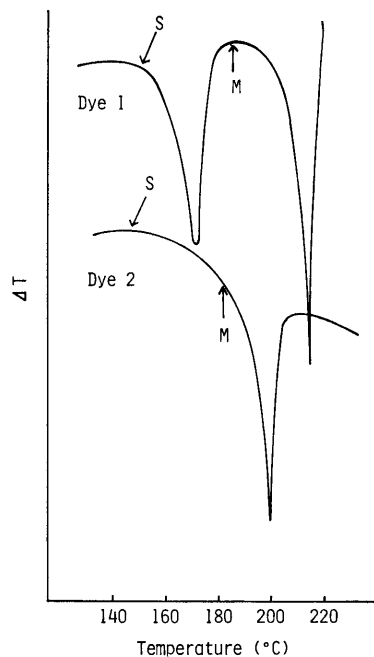


Fig. 1 Thermograms of dyes having the basic structure of 2, 2', 4'-trihydroxyazobenzene

Table. 3 Structure, molecular weight and heat properties of dyes

Chemical structure	Substituent groups X Y Z	Molecular weight	Sublimation temperature (°C)	Melting point (°C)
	H H	230	152	184
	H CH ₃	244	145	182
	CH ₃ H	244	138	207
	CH ₃ CH ₃	258	139	195
	Cl H	265	144	224
	Cl CH ₃	279	128	201
	NO ₂ H	275	200	> 300
	H H	264	158	192
	Cl H	299	-	226
	NO ₂ H	309	-	280
	H NH ₂ CH ₃	242	-	190
	CH ₃ NH ₂ H	242	160	210
	CH ₃ NH ₂ CH ₃	256	210	228
	Cl NH ₂ H	263	150	180
	Cl NH ₂ CH ₃	277	145	226
	NO ₂ NH ₂ H	273	220	285
		330	172	260
		277	118	> 300

スペクトルを測定した。

III. 結果及び考察

III-1 染料の熱的性質

本研究の目的である熱転写捺染で最も重要な染料の熱的性質を図1に示した。代表的な染料として、表2に示した染料1 (2,2',4'-trihydroxy-azo-benzene) と染料2 (2,2',4'-trihydroxy-3'-methyl-azo-benzene) の示差熱分析結果である。染料1のように明瞭に昇華による吸熱と熔融・蒸発を示すものと、染料2のように昇華よりも熔融・蒸発による気化が優先する2種類に大別された。特に染料2のように昇華と熔融・蒸発が示差熱分析結果から判別できない場合には、微量融点測定装置を用いてガラス板上に昇華染料の付着開始温度をもって昇華温度とした。

本研究で合成した19種類の染料の昇華及び融点を表3にまとめた。染料1, 染料8 (2-hydroxy-azo-benzene-2-naphtol), 染料12 (2-hydroxy-2',4'-amino-azo-toluene) とそれぞれからの誘導体の間には、分子量による昇華及び融点の規則性は見出されなかった。これらの染料の熱的挙動から対繊維の熱的性質を考慮したとき、染料7と染料14及び染料17は昇華温度がいずれも200°C 以上のため、タンパク質繊維の熱転写捺染には不適当と思われる。

III-2 金属処理布に対する熱転写捺染

一般に熱可塑性である合成繊維に应用されている熱転写捺染の工程は、図2に示した方法で

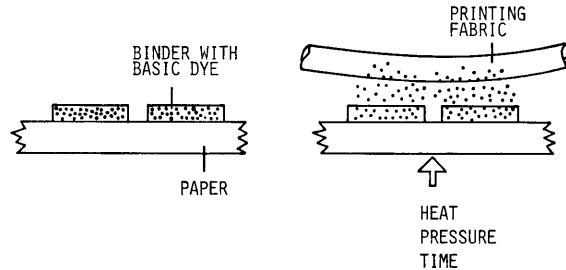


Fig. 2 Heat transfer printing : process description

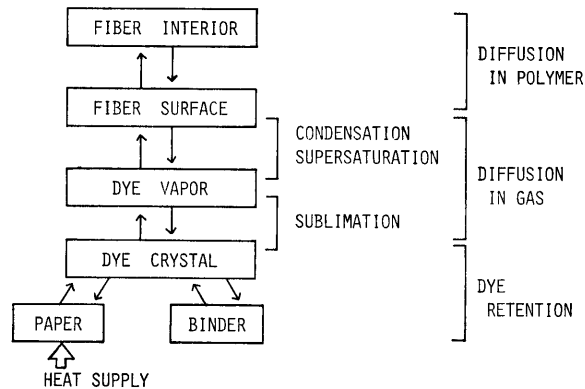


Fig. 3 Dye transfer mechanism in heat transfer printing

原理的には行われている。そしてその染料転写のメカニズムは図3に示したように、加熱によって転写紙から染料結晶が昇華・溶融・気化して繊維表面に達し、熱可塑性の合成繊維では繊維分子の熱運動によって内部へ染料が拡散される。すなわち、図3中に示したように染料として保持されている状態から、気体の染料となり繊維表面に吸着し、内部へ拡散という3段階の工程が30～60秒の短時間のうちに行われる。

本研究の目的であるタンパク質繊維は、ポリエステルやナイロンなどの合成繊維と異なり熱可塑性ではないために、繊維表面に吸着した気体の染料は熱だけでは繊維内部に拡散することはできない。そのために転写後スチーミングを行って繊維内部へ拡散させた。

使用した金属塩の種類と、絹及び羊毛に対する金属の吸着量を表4に示した。ほとんどの金属塩溶液の pH は2～3の酸性を示した。本研究ではタンパク質繊維への金属吸着に対する pH の特別な調整は行わずに処理した。絹と羊毛に対するそれぞれの金属イオンの吸着量は Cr, Cu では両繊維ともほぼ同量の吸着量を示したが、Ni 以外は一般に絹の方が金属イオン吸着量が多かった。

Table. 4 Adsorption of various metal salts on silk and wool and pH of its metal salt aqueous solution

Metals	Metal salts	Silk (%)	Wool (%)	pH
Al	AlCl ₃ ・6H ₂ O	8.5	5.4	2.05
Cr	CrCl ₃ ・6H ₂ O	11.7	12.1	2.28
Fe	FeSO ₄ ・7H ₂ O	10.8	8.5	2.88
Co	CoCl ₂ ・6H ₂ O	-	-	4.38
Ni	NiSO ₄ ・6H ₂ O	7.7	10.3	2.86
Cu	CuSO ₄ ・7H ₂ O	8.0	8.7	2.78
Zn	ZnCl ₂	11.1	8.4	2.92
Sn	SnCl ₄ ・xH ₂ O	11.1	7.8	below 2.00

染料8による絹と羊毛繊維への熱転写に対する金属イオンの効果を、Al, Cr, Ni, Cu イオンで処理した時を未処理布と比較して、スチーミング前後の変化も含めて図4, 5に示した。図4, 5におけるたて軸の K/S 値は、染色物の繊維上の染料濃度を判定する場合に用いられている Kubelka-Munk の式

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

から求めた。K はある単色光に対する光吸収係数、S は光散乱係数である。K は繊維上の光吸収物質（この場合は染料粒子）の量に比例するが、S は不変であるから、K/S は繊維上の染料の量に比例する。R はⅡ-5の測定から求めた染色布の反射率である。

絹と羊毛原布への熱転写は絹よりも羊毛の方がかなり良好であり、また転写された染料のスチーミングによる脱落の度合も羊毛の方が小さい。これは、羊毛繊維の表面構造（キューティクル成分）、すなわち疎水性に起因するものと思われる。

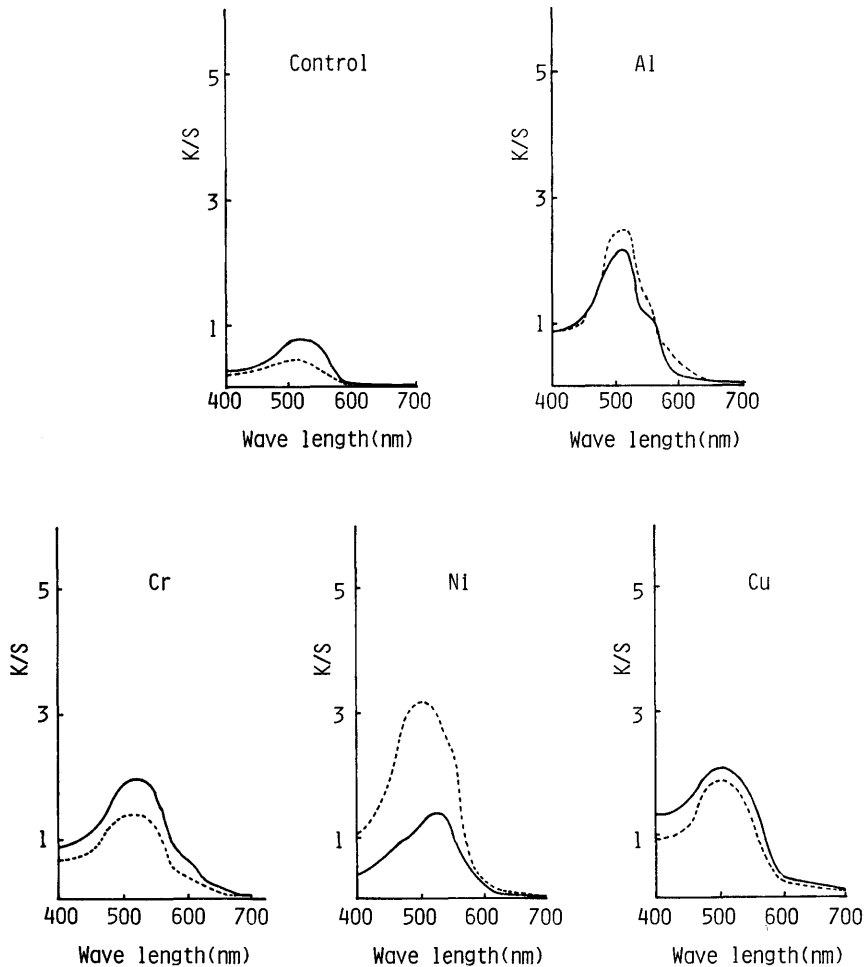


Fig. 4 Absorption spectra of dye 8 on silk pretreated with Al, Cr, Ni and Cu metal salts.

..... Before steaming, — After steaming

次に各種金属塩で処理した場合についても絹は羊毛よりも転写効果は小さいように見えるが、両者の織密度が異なるため、直接的に K/S 値による濃度として比較することはできない。羊毛は全般的にスチーミングによる染料脱落の影響が絹と比較して小さい。このことは上述の羊毛繊維の特性にも関係しているであろう。しかし、共通してスチーミングによって濃度が低下している Al 塩処理の場合は、Al イオンは弱酸性ではキレート生成反応が遅く、また加水分解の傾向が強く、そのうえ安定度定数もあまり大きくないので、キレートの困難な金属の 1 つとされている。pH 3.5 以下では条件安定度定数が十分大きくないため、キレート生成反応は定量的に進まず、また pH 4 以上では、Al イオンの多核錯体が生成するため、室温ではキレート生成反応が速かに進まない。したがって pH 3.5 を中心とする狭い範囲においてのみ反応が速かに進むといわれている。⁶⁾ しかし、絹未処理布と比較すると、その転写濃度は著しく

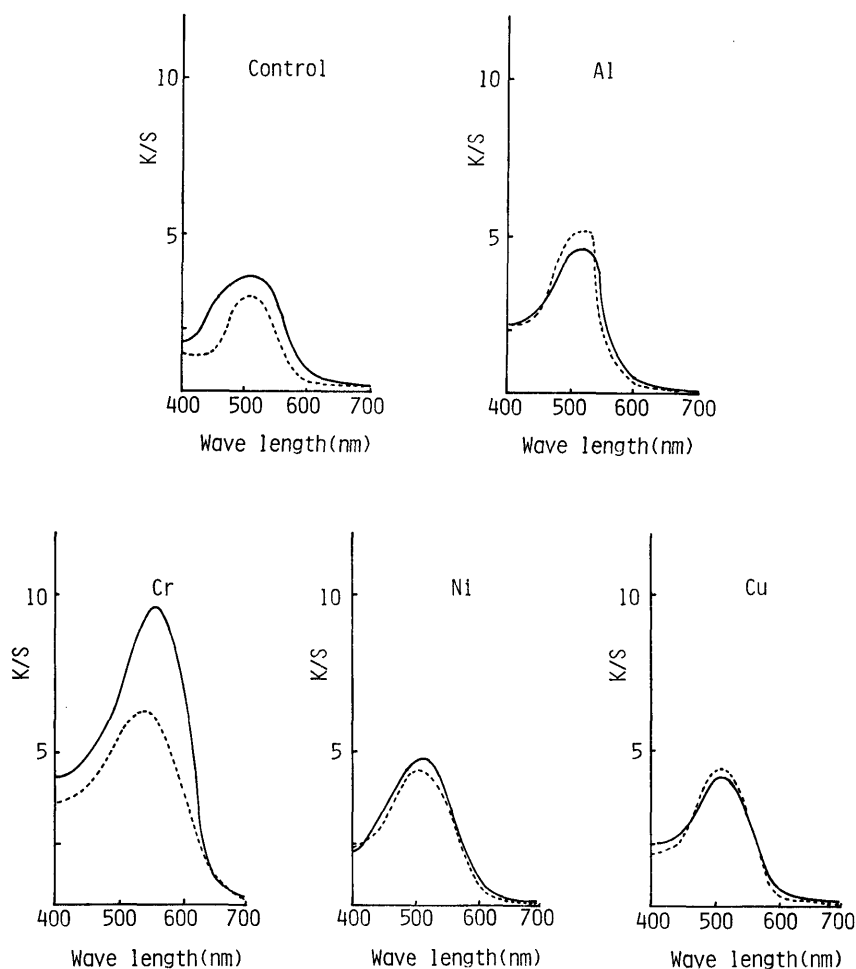


Fig. 5 Absorption spectra of dye 8 on wool pretreated with Al, Cr, Ni and Cu metal salts.

..... Before steaming, — After steaming

増加している。このことは、キレート化条件設定の難しさがあるとはいえ、Al イオンが染色座席として十分に作用していることを示している。

絹に対する Ni 塩の場合のスチーミング後の濃度低下は、Al イオンの場合とは異なり、pH 3 から pH 12 までの広い pH 領域でキレート化反応が可能であるが、Ni イオンは2価の他の金属イオンに比べ、キレート生成速度が遅い⁶⁾ので、湿熱加熱すなわちスチーミングによって、キレートが進むと同時に吸着染料の脱落も起こっているためである。

染料 8 で述べた金属及びスチーミングによる熱転写捺染効果は、本研究で合成した他の染料についてもほぼ同様の結果を示した。

金属によるそれぞれの染料の絹に対する最大吸収波長の変化の一部を表 5 に示した。
2, 2', 4'-trihydroxy-azo-benzene を基本構造とする染料は黄色系を、1-(2-hydroxy-azo-ben-

Table. 5 Changes of the hue after chelation with various metal salts

Metal Dye No	Control	Al	Cr	Fe	Ni	Co	Cu	Zn	Sn
1	450	425	445	505	480	505	505	445	430
2	435	430	445	440	525	490	500	445	430
3	450	440	445	430	480	505	465	430	440
8	510	520	555	490	535	560	510	520	515
9	510	520	520	495	550	565	530	530	520
12	470	480	470	480	475	550	515	470	475
13	465	465	470	480	480	545	505	460	455
14	475	475	475	465	480	560	520	470	470
15	470	480	475	490	480	555	505	480	475
16	480	470	485	465	480	565	515	475	480
17	475	475	475	-	485	-	515	480	470

zen)-2-naphtol を基本構造とする染料は赤紫色系を、また 2-hydroxy-2'-amino-azo-toluene を基本構造とする染料は、黄赤色系～赤系の色相を示した。表 5 にはスチーミング後の最大吸収波長を示したが、図 4, 5 でも明らかなように、最大吸収波長が移動することからも、ここに用いた染料は、キレート可能であることが認められた。

特に、Al イオンで処理した場合に染料 1～11 は発蛍光性を示した。このことについては今後報告する予定である。

なお、本研究にご協力いただいた森（旧藤田）みゆき、岡田（旧小鐘）知子さんに感謝します。

文 献

- 1) 山崎 隆訳：繊維の仕上加工（日本繊維機械学会海外資料研究部会講演集），p. 24（1981）
- 2) 相原：繊維，**23**, 177（1971）
- 3) 中林，村岡，山崎：繊維消誌，**22**, 481（1981）
- 4) P. Rex. Brady, Peter. G. Cookson, Keith. W. Fincher and David. M. Lewis: JSDC, **98**, 398（1982）
- 5) J. Aihara, K. Nishida and M. Miyatake: American Dyestuff Reporter, p. 46（1975—2）
- 6) 上野景平：キレート滴定法，南江堂（1976）