(昭和 33 年 9 月 24 日受理)

酸性アゾ染料の染色性に関する研究 (第2報)

東京工業大学 関戸 実・飯島俊郎

STUDIES ON THE DYEING PROPERTIES OF ACID AZO DYE (PART II)

By Minoru Sekido and Toshiro Iijima

(Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku Tokyo, Japan)

The dyeing properties of acid azo dyes having the same skeletal structure as *p*-X-aniline→ γ -acid (2-amino-6-sulfo-8-hydroxynaphthalene) (alkali- and acid-coupling) were determined qualitatively, where X are H, SO₃H, SO₂NH₂, COOH, COOC₂H₅, Cl, CH₃, OCH₃, OC₂H₅, NO₂, NH₂, NHCOC₂H₅ and NH- , respectively.

The absorption spectra of aqueous solution of alkali-coupling dyes (γ A) and acid-coupling dyes (γ S) in visible region are very different in shape, γ A have two absorption maxima and γ S have one maximum, then the shade on wool dyeings of the former are much duller than that of the latter.

The dyeing rate of γ S on wool cloth from boiling bath is larger than that of γ A. All of these dyes used have a considerable affinity to wool from neutral dyeing condition, especially X=H, Cl, NO₂.

The light fastness of dyeings of γ S is better than that of γ A, and the wash fastness is vice versa.

(Received September 24, 1958)

1. 緒 言

前報¹⁾にひきつづいて本報では *p*-X-アニリン→ γ 酸を母体構造とし置換基Xを種々に変え、それぞれ酸性およびアルカリ性カップリングして得られた染料についてその染色性、染色物の色調、各種堅牢度²⁾に及ぼす置換基の影響をしらべた。

2. 実験の部

2.1 染料の合成および精製

用いた染料は *p*-X-アニリン→ γ 酸で X が -H, -SO₃H, -SO₂NH₂, -COOH, -COOC₂H₅, -Cl, -CH₃, -OCH₃, -OC₂H₅, -NO₂, -NH₂, -NHCOC₂H₅, -NH- のものでそれぞれアルカリ性カップリングした染料(γ A)および酸性カップリングした染料(γ S)計 26 種である。

原料のジアゾ成分はそれぞれ市販のアミンの純良品を用い融点、沸点をたしかめ必要あればこれを精製して用いた。カップリング成分である γ 酸(ナフタリン-2-アミノ-8-オキシ-6-スルホン酸)は精製し分析³⁾により純度 98.2% のものを使用した。

ジアゾ化はジアゾ成分 1mole に対し塩酸 2.5mole, 亜硝酸ナトリウム 1mole を用い 0~5°C で行い、カップリングはアルカリ性カップリングでは炭酸ソーダアルカリ性、酸性カップリングでは塩酸弱酸性で行った。精

製は前報と同じく行つたのちペーパークロマトグラフィー⁴⁾によつて不純色素の存在しないことを確めた。

2.2 羊毛染色および SDC 法による染色試験

染料 1.5% (owf) を用いその他はすべて前報と同一条件で羊毛モスリン布を染色した。

これらの染料はほとんどが酸性染料としては溶解度が低く、分類上では中性浴染めに属することが予想されるそこで SDC 染色試験法⁵⁾の内で染法Ⅳ、Ⅴについて染色性試験を行つた。

2.3 染料水溶液の吸収スペクトル

各染料(いずれも Na 塩)の水溶液の可視部における吸収スペクトルをベックマン分光光度計で測定した試料溶液は $3 \sim 5 \times 10^{-5}$ mole/l の水溶液を用いた。

2.4 羊毛染色物の堅牢度試験

2.2 において得た染色羊毛布について日光、洗タク、酸、アルカリに対する堅牢度を調べた。日光堅牢度

試験は JIS K 4004-1956 に準じて7月下旬より8月にかけての日中晴天の太陽照射によって行つた。洗タク堅ロウ度、酸に対する堅ロウ度、アルカリに対する堅ロウ度は JIS K 4002-1950 によつて評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 羊毛染色および SDC 法による染色試験について

これらの染料の羊毛への染着の経過をみると γ S および γ A の染料それぞれ一般に 60°C 付近から吸着が起り沸騰後約 5min で染浴中のほとんどの染料は吸着され、硫酸の添加によりただちに完全に吸尽された。このように肉眼による定性的な観察によつては、それぞれのグループ内では染料の置換基Xによる差は認められない。しかしそれぞれの置換基について γ S および γ A を比較するといずれも γ S のほうが染着が速く起つた。

第 1 表

X	カップリング	染 法	pH	吸 尽 度
H	アルカリ性	IV	7.7	10.5%
		V	7.0	8.6
H	酸 性	IV	7.5	45.2
		V	6.8	29.6
SO ₃ H	アルカリ性	IV	7.5	2.8
		V	7.1	0.9
SO ₃ H	酸 性	IV	7.5	23.5
		V	6.5	12.6
COOH	アルカリ性	IV	7.7	12.4
		V	6.9	5.3
COOH	酸 性	IV	7.5	36.5
		V	6.5	7.0
Cl	アルカリ性	IV	7.8	32.0
		V	7.0	22.9
Cl	酸 性	IV	7.9	51.8
		V	7.1	51.3
NO ₂	アルカリ性	IV	7.9	17.8
		V	7.0	17.4
NO ₂	酸 性	IV	7.8	43.4
		V	7.1	32.9

SDC 法試験の染法 IV, V による結果を第1表に示す。染法 IV は (NH₄)₂SO₄ 5%, 染法 V は Na₂SO₄ 50% 添加の条件である。この結果によると γ S は γ A よりもすべて吸尽度が大きくあらわれている。染法 IV についてみるといずれも pH 6~7 の染浴からかなりの染着を示している。すなわちこれらの染料は中性付近でも相当の親和性を持つている。V の染法は過剰の Na₂SO₄ を含む浴による染色である。この結果は、-SO₃H, -COOH のような可溶性基を含む場合は吸尽度が IV の染法に比べていちじるしく低下しているのに反してこれらの可溶性基をも

たないものでは吸尽度の低下が少くほとんど同程度のものみられる。このことは V の染法においては -SO₃H, -COOH の場合は染浴にある過剰の硫酸イオンと染料アニオンとの間で羊毛中の染着座席に対する競争が起り、本試験法における染色時間（沸騰まで 30 min, 沸騰してから 1 hr）内では染着量の低下がみられる。いつばう Na₂SO₄ の大過剰の存在は可溶性の劣る X=H, Cl, NO₂ の染料では直接染料における塩効果が生じる結果染着量の低下がわずかであるものと考えられる。とくに Cl, NO₂ のように大きい置換基の入った染料にその傾向がいちじるしい。

第 2 表

X	* カップ プリ ング	λ_{max} (m μ)	堅 ロ ウ 度 (級)				
			日光	洗 タ ク		酸	アル カリ
				40°C	90°C		
H	A	516,398	6	2	2	1	5
H	S	485	5~6	1	1	1	5
SO ₃ H	A	515,403	6	2	2	1	5
SO ₃ H	S	502	6	1	1	1	5
SO ₂ NH ₂	A	—	6	2	2	1	5
SO ₂ NH ₂	S	504	5~6	1	2	1	5
COOH	A	522,400	5~6	2	2	1	5
COOH	S	500	5~6	1	1	1	5
COOC ₂ H ₅	A	520,404	5~6	2	2	1	5
COOC ₂ H ₅	S	498	5~6	2	1	1	5
Cl	A	520,400	5~6	2	2	1	3
Cl	S	490	6	2	2	1	5
CH ₃	A	524,405	6	2	2	1	5
CH ₃	S	490	6	2	2	1	5
OCH ₃	A	530,442	5~6	2	2	1~3	5
OCH ₃	S	491	5~6	2	1	1	5
OC ₂ H ₅	A	530,445	4	2	2	1~3	1~3
OC ₂ H ₅	S	492	4	1	1	1	5
NO ₂	A	524,410	6	2	2	1	3
NO ₂	S	520	6	2	1	3~5	5
NH ₂	A	542,445	4	2	2	1~3	5
NH ₂	S	498	2~3	2	2	1~3	1~3
NHCOCH ₃	A	526,430	5~6	2	2	1~3	5
NHCOCH ₃	S	495	4	1	1	1	5
NH-	A	495	4	2	2	3	3~5
NH-	S	550	3~4	2	2	1~3	5

* A: アルカリ性カップリング, S: 酸性カップリング

3.2 染料溶液の吸収スペクトルと染色物の色調

染料の水溶液の吸収スペクトルの極大吸収波長を第2表に示す。 γ S と γ A との間にはいちじるしい差異があり、第2表にも見られるように、 γ S はいずれも吸収極大が可視部において 500 m μ 付近に一つであるのに対し γ A では二つ見られる。この結果羊毛染色物についても γ A の染料による染色物は γ S の染料による染色物よりはるかにその色調が鮮麗さを欠き、一般に褐色系の色調を与える。

γ S については母体構造である X=H がもつとも浅色であり、SO₃H はわずかに助色団としての効果を示し、さらに SO₂NH₂ によつて深色効果がある。COOH は SO₃

Fig. 1

H に比べて僅かではあるがより深色的でそのエステルである COOC_2H_5 ではさらに深色的傾向がある。 NO_2 がこれらのうちでもつとも深色的である。 NH_2 が有力な助色団であるがアセチル化すると浅色化されることはよく知られている事実と一致する。

羊毛染色布上にみられる色調について深淺の序列として大略つぎのように排列することができる。カッコ内はほぼ同程度である。

H, Cl, (SO_3H , COOH), (SO_2NH_2 , COOC_2H_5), (CH_3 , OCH_3 , OC_2H_5), NHCOCH_3 , NH_2 , NO_2 , $-\text{NH}-$ (benzene ring)

γA についても対応する γS とほぼ同じ順位がみられるが NO_2 , NH_2 , $-\text{NH}-$ (benzene ring) を除いてはいずれも赤褐色ないし褐色である。

例として $\text{X}=\text{H}$ の対応する γA および γS の染料につきその可視部における吸収スペクトルを Fig. 1, 2 に示す。濃度はそれぞれ $3.08 \times 10^{-5} \text{ mole/l}$, $3.01 \times 10^{-5} \text{ mole/l}$ である。

3.3 染色物の堅ロウ度について

結果を第2表に示す。耐光性は γS が対応するそれぞれの γA より良好であつた。

洗タク堅ロウ度は γA が γS にくらべて良好であり、 SO_3H , COOH のような親水性基を含むものが低く、

Fig. 2

$\text{NH}-$ (benzene ring), CH_3 のような基が入ると向上することが分る。

結 び

p 置換アニリン $\rightarrow \gamma$ 酸のアルカリ性カップリング (γA) と酸性カップリング (γS) についてその水溶液の吸収スペクトルは大きな差があり γA はいずれも可視部に2つの極大吸収を保ち γS は1つしか持たない。羊毛染色物の色調もその結果、 γA ははるかに鮮麗さを欠いている。それぞれの γA , γS については H, Cl, (SO_3H , COOH), (SO_2NH_2 , COOC_2H_5), (CH_3 , OCH_3 , OC_2H_5), NHCOCH_3 , NH_2 , NO_2 , $-\text{NH}-$ (benzene ring) の順に深色化する。

沸騰における羊毛に対する染着性は γS が γA にくらべて染着速度が速い。またいずれの染料も中性付近でかなりの親和性を持ち、とくに p 置換基が H, Cl, NO_2 の場合にいちじるしい。

染色物の日光堅ロウ度は γS が γA より良好であり洗タク堅ロウ度は γA が γS にくらべて良好であることが分つた。

文 献

- 1) 関戸, 飯島; 織学誌, 14, 46 (1958)
- 2) 日本学術振興会; 染料中間体及助剤品位検定法 (昭 25) 23 頁
- 3) SDC; J. Soc. Dyers Colourists, 66, 213 (1950)

総 目 次 頒 布 に つ い て

本学会誌昭和 33 年総目次 (1 月号~12 月号) の別刷が若干ありますので御入用の方は御申越下さい。実費送料共 50 円 (切手でお払込み下さい) であります。