(昭和 34 年 8 月 17 日受理)

難染性纖維染色の研究 (第12報) (第13報)

熊本大学工学部 山 田 仁 穂
工業化学教室

STUDIES ON THE DYEING OF DIFFICULT DYEING FIBERS (12) (13)

By Kimiho Yamada

(Faculty of Engineering, Kumamoto University, Kumamoto City, Japan)

PART 12. ON THE CONDENSATION-DYES OF DIPHENYLMETHANE SERIES (2)

Condensation dyeing of vinylon with A, B, and C-A-12 diphenylmethane compounds M_9 -, with B-aromatic amines, phenols or aminophenols-, and C-quinones is studied. Dyeing methods and dyeing properties are observed along with the chemical structures of these compounds and their halochromism. Many diphenylmethane compounds react with amines or phenols and chloranil to form triphenylmethane dyes, but M_9 and M_{10} , having hydroxy radical on 2,2' positions, form xanthen dyestuffs with chloranil or oxidizer and do not react with amines or phenols.

* $M_9 \cdots x \left\langle \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{z} \end{array} \right\rangle - \text{C} - \left\langle \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{y} \end{array} \right\rangle x$. On the reactivity of these radicals in M_9 , the following orders are

given: $x = \text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 > \text{NH}_2$.

$y = \text{OH} > \text{NH}_2 > \text{H}$.

$z = \text{CH}_3 > \text{H} > \text{NH}_2 > \text{NO}_2$.

also of amines or phenols, an order of suitable compounds

The good dyeing method is 3-bath method for H_1 and U_1 , but, for M_1 1-bath method, and as the third component in these dyeing method chloranil is superior to *p*-benzoquinone:

H_1 = 4-4'-bis-dimethylamino benzhydrol.

U_1 = 4-4'-bis-dimethylamino benzhydryl amine.

M_1 = 4-4'-bis-dimethylamino diphenylmethane.

PART 13. FIXATION OF BASIC AND CONDENSATION DYES WITH
PHOSPHOMOLYB DIC OR PHOSPHOTUNGSTIC ACID (1)

The complex acids of the phosphate radical with one or both of the oxides of tungsten and molybdenum, combine with some basic or other dyestuffs that produce three valuable kinds of pigments known as phosphomolybdic acid (PMA) colors, phosphotungstic acid (PTA) colors, and phosphotungstomolybdic acid (PTMA) colors.

Under a certain condition, these lakes can be fixed on vinylon, 6-nylon or wool, without using any special agent by top-treating these complex acids and then dyeing the fiber with the basic or condensation dyestuffs.

The complex acid is normally prepared in 1 to 3 ratio of $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{MO}_3$ (M: Mo, W), and the pH

range for PTA should be below 2. In addition to brilliance, the desirable property in vinylon dyeing, the most important characteristic of these colors is resistance to light and washing.

The PTA colors on fibers are superior for light-fastness than for the others, and PMA colors darken or turn green very rapidly and are less sensitive to changes thereafter. The order of fastness of these 3 colors;

PTA Colors > PTMA Colors > PMA Colors.

(Received August 17, 1959)

第 12 報 ジフェニルメタン系縮合染料について¹⁾ (その 2)

緒 言

先に報告した 4-4'-ビス・ジメチルアミノベンツヒドロール (H_1)²⁾, 4-4'-ビス・ジメチルアミノジフェニルメタン (M_1)³⁾ の他に左の構造を

を有する 10 種の化合物 (M_x) を合成し、これらとキノール類 (Q_x), 芳香族アミノ化合物 (RNH_2) あるいはフェノール類 (ROH) とをいろいろに組合わせ各種繊維 (主としてビニロン) の縮合染色を行ない、これらの構造と反応発色性および染法と染色性について検討し、一応の結論を得たので報告する。

実 験

1. 資料と色表示

資料 ; 倉敷レイヨン K. K. および旭化成繊維研究所よりそれぞれ寄贈をうけたアセタール化度 35.5%/モルビニロン糸, サラン糸, 酢人糸 (マアセチル化物), および市販羊毛糸をそれぞれ常法のように糊抜き精練して用いた。また第 1 表に示す M_x および p -バンゾキノン (Q_1) (M. P 116°C), 市販品を精製したクロラニル (Q_2), $R-NH_2$ および $R-OH$ を用いた。

色表示 ; マンセルカラー値あるいは分光光電光度計 (日立製 EPB-U 型) を用いて反射率を測定し、ハーデイの表より求めた主波長 (λ_d), 総刺激値 (s), 明度 (Y) および刺激純度 (P_e) などで示した。

2. 化学構造と発色性について

M_x を水に溶解または分散し (M_x の M/5000 に対し酢酸 0.2 g を用いた), その中にビニロン糸を入れ, 80°C, 20 分加熱後, R ($R-NH_2$ 塩酸塩または分散剤とともにフェノール類) を加え, 同温で 40 分処理し, ついで分散剤とともに Q_2 を加えて 40 分同様に処理し, 1% マルセル石けん水 (浴比 1:30) で 10 分間のソーピングを同温で行ない。さらに石けん液に着色しなくなるまで洗って乾燥し, その染色糸よりこれらの化学構造と発色性 (染色性も含有) について検討した。ただし浴比

1:30, M_x および R は繊維 1 g に対し M/5000, Q_2 は 1.5 M/5000 をそれぞれ用いた。(第 2 表参照)

3. 染色方法と染色性について

A. H_1, U_1, M_1, Q_1 および Q_2 の相異について

α -フチルアミン塩酸塩 ($\alpha NH_2 HCl$) およびレゾルシノール (Re) を用いて, 下記のように染法をかえ, 染法の相違による各成分の染色性を求めた。

i. ビニロン 1 g に対し M/5000 の M_x を 0.2 cc の酢酸にとかして, 水 30 cc に入れ, ビニロンとともに 80°C 20 分処理後 R の等モルを加え, 同温で 30 分処理し, ついで Q_x の等モルを入れ 40 分処理後, 1% マルセル石けん水, 浴比 1:30, 80°C 10 分間のソーピングを行ない水洗乾燥した。

ii. i. の場合の Q_x 処理を, Q_x を別浴に分散しておいて, これに $M_x \rightarrow R$ の処理を施したビニロン糸を入れ, 以下 i) と同一条件で処理した。

iii. M_x, R, Q_x およびビニロン糸を同一浴で, 同時に 80°C 60 分処理し, 同様のソーピングを行なつた。

結果を第 3 表に示す。

B. 添加順位の影響について

H_1 の M/5000 を 0.7% 酢酸水 30 cc にとかし, 繊維 1 g を入れ, 80°C 40 分加熱後, $\alpha NH_2 HCl$ の等モルを加え 40 分同様に処理し, ついで等モルの Q_2 を分散剤とともに加えさらに 40 分処理し, 1% 石けん水, 浴比 1:30, 80°C 10 分間のソーピングを行なつたもの (1 浴法 H_1 先)。 H_1 のかわりに $\alpha NH_2 HCl$ を第 1 成分とし, H_1 を第 2 成分として前者同様の処理を行なつたもの (1 浴法 αNH_2 先)。 H_1 の M/5000 を 0.7% 酢酸水 30 cc に, $\alpha NH_2 HCl$ の M/5000 を水 30 cc に, Q_2 の M/5000 を水 30 cc に分散剤で分散させたもの 3 の浴を作り, 繊維 1 g を H_1 浴 $\rightarrow \alpha NH_2 HCl$ 浴 $\rightarrow Q_2$ 浴 $\rightarrow$ ソーピング (3 浴法 H_1 先) および $\alpha NH_2 HCl$ 浴 $\rightarrow H_1$ 浴 $\rightarrow Q_2$ 浴 $\rightarrow$ ソーピング (3 浴法 αNH_2 先) と, それぞれの浴に 40

第 1 表 M_0 化 合 物

略 号		合 成 方 法	融点, 収率, 文献
H ₁		ミヒラーケトン $\rightarrow$ 還元	M. P 95°C, (95-6, 102-3), 95% MICHIER DUE PRINS B. 9, 1900
U ₁		オーラミン O $\rightarrow$ 還元	M. P 128-30°C, (135), 80% GRÆBE B. 20, 3265
M ₁		 $\xrightarrow{\text{HCHO}}$	M. P 90°C, (90, 91, 86-7), 90% G. COHNCH B. 12, 810
M ₂		$M_1 \xrightarrow[\text{Conc. H}_2\text{SO}_4]{\text{KNO}_3}$	M. P 194°C, (195), 85% ULLMANN MARIC B. 34, 4315
M ₃		$M_1 \xrightarrow[\text{NaNO}_2]{20\% \text{ HCl}}$	M. P 123°C, (123-4), 20% PINNOW B. 27, 316
M ₄		$M_2 \xrightarrow[100^\circ\text{C}]{\text{Sn-HCl}}$	M. P 141-2°C, (142), 60% PINNOW B. 27, 3162
M ₅		 $\xrightarrow{\text{HCHO}}$	M. P 92-3 (93), 30% 山口, 実験有機化学 748
M ₆		 $\xrightarrow[100^\circ\text{C}]{\text{HCl}}$	M. P 149°C, (149, 155), 50% EBERHARDT WEITER B. 27, 1811
M ₇		 $\xrightarrow{\text{HCHO}}$	M. P 141°C, (41), 70% BRAUN KRUBER B. 45, 2996, 46, 1760
M ₈		 $\xrightarrow[\text{HCl}]{\text{熱加}}$	M. P 240°C, (238-244), 80% MADSEN Ar. 245, 44
M ₉		 $\xrightarrow[\text{CH}_3\text{OH}]{\text{HCHO}}$	M. P 178 (178), 80% G. SCHULTZ II 361 FARBSTOFFTABELLEN
M ₁₀		 $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{H}_2\text{SO}_4}$	M. P 250°C で分解, 80% MÖHLAU. KOCH, B. 27, 2887

分づつ処理したものなど、4通りの染法で染色した。これらの糸をソックスレー抽出器を用い、先ずアルコール抽出、ついでアセトン抽出を行ない、それぞれの抽出液について、メチルセロゾルブ：酢酸：水＝8：3：20の混合液 31 cc にチオ尿素 500 mg をとかし、エーテル 20 cc とよく振動し、その下層を展開媒として、ペーパークロマトグラフィーをとり、その R_f 値と色、抽出後の繊維断面の顕微鏡観察の結果、および抽出前後におけ

る色相の変化等を第 4 表に示した。

結 果 と 考 察

1. 化学構造と発色性について

R-NH₂ あるいは ROH としては、第 2 の 1 表より、その芳香核に陰性基が入ると一般に反応性は抑制され、陽性基はそれを高め、鮮明な染色を多く示している。なお陽性基の *p*-位に置換基が入ったもの、たとえば *p*-

第2表の2 M_2 と発色性について

	<i>o</i> -Toluidine	<i>m</i> -Phenylene diamine	α -Naphthyl amine	Resorcinol	α -Naphthol	<i>m</i> -dimethyl aminophenol
H ₁	9.5 PB 2.0/8.0	9.5 PB 2.0/8.0	10.0 B 3.5/8.0	2.5 PB 3.0/4.0	7.5 PB 3.0/8.0	7.5 PB 2.0/12.0
U ₁	10.0 PB 3.0/10.0	10.0 PB 3.0/10.0	2.5 B 3.0/5.0	7.5 PB 2.0/4.0	7.5 PB 2.0/4.0	7.5 PB 2.0/12.0
M ₁	7.5 PB 6.5/4.0	2.5 P 5.0/1.0	10.0 B 6.0/6.0	7.5 B 6.0/5.0	7.5 PB 5.5/6.0	7.5 PB 4.0/4.0
M ₂	10.0 Y 9.0/4.0	5.0 YR 4.0/2.5	2.5 RP 5.0/2.0	7.5 YR 8.0/4.0	5.0 YR 7.0/2.0	2.5 YR 5.0/2.0
M ₃	2.5 Y 8.0/4.0	5.0 YR 4.0/2.5	5.0 YR 5.0/2.0	7.5 YR 8.0/4.0	5.0 YR 6.0/2.5	10.0 YR 4.5/2.5
M ₄	10.0 YR 7.0/3.0	10.0 YR 5.5/3.0	7.5 YR 7.0/4.0	2.5 GY 7.5/2.0	2.5 B 6.0/2.0	10.0 Y 8.0/4.0
M ₅	5.0 Y 7.0/6.0	1.0 Y 6.0/5.0	10.0 Y 3.0/2.0	3.0 Y 7.5/10.0	10.0 Y 6.0/4.0	7.5 YR 4.5/3.5
M ₆	5.0 R 5.0/6.0	5.0 YR 4.0/2.5	10.0 PB 4.0/6.0	5.0 Y 7.5/8.0	10.0 YR 7.0/3.0	7.5 P 3.0/10.0
M ₇	2.5 G 7.0/3.0	2.5 Y 5.0/3.0	5.0 B 6.5/6.0	5.0 BG 7.0/2.0	2.5 PB 7.0/4.0	5.0 PB 4.5/10.0
M ₈	7.5 YR 5.0/2.0	5.0 YR 4.0/3.0	7.5 YR 4.0/1.0	5.2 YR 7.0/3.0	10.0 R 7.0/2.0	5.0 RP 4.0/4.0
M ₉	2.5 RP 5.0/6.0	2.5 YR 3.0/6.0	2.5 RP 4.0/4.0	2.5 RP 5.0/8.0	5.0 RP 5.0/10.0	5.0 RP 4.0/7.0
M ₁₀	10.0 R 5.0/6.0	2.5 YR 4.0/4.0	2.5 YR 4.0/6.0	10.0 RP 6.0 10.0	2.5 YR 5.0/8.0	7.5 R 4.0/8.0

M₄~M₈ は反応がみられなかった。

第2表の3 化学構造と発色性

次に第2の3表には高彩度、高純度の濃厚発色を得たアニリン、モノメチルアニリン、ジメチルアニリン、モノエチルアニリン、ジエチルアニリンおよびジフェニルアミンを用い、これらと H₁, U₁ および M₁ の3者によるそれぞれの縮合染色物について、その色相上より検討してみた。この表より明らかにジメチルアニリンよりモノメチルアニリンが、H₁, U₁ および M₁ のいずれについても吸収は高振動で、すなわち浅色化され またモノエチルアニリン、ジエチルアニリン、ジフェニルアミン、アニリンと深色化している。これはこれらの反応生成物がトリフェニルメタン系化合物となつた場合の色相の変化によく一致していると考えられる。以上の考察と、前報における M₁ の反応機構の考察とより、M₉, M₁₀ のような特殊型を除き、一般にトリフェニルメタン系染料を生成するものと、またこの際、M₂ は求電子試薬としてRの電子集積部を攻撃するものと考えられよう。

2. 染色方法と染色性について

第3表において、H₁, U₁ および M₁ の3者を比較してみると、H₁ > U₁ > M₁ の関係がみられ、H₁ が反応最も活性である。Q₁ と Q₂ についてみると、Q₁ は Q₂ 比し染法に鋭敏で、Q₂ が比較的解明良好な染色結果を示してい

A Comp	P Comp Color	Aniline	Mono-methyl aniline	Di-Methyl aniline	Mono-ethyl aniline	Di-ethyl aniline	Di-Phenyl aniline		
		λd (m μ)	P_e (%)	Y (%)	S	λd (m μ)	P_e (%)	Y (%)	S
H ₁	λd (m μ)	474.0	564.8 C	566.5 C	430.2	435.0	458.5		
	P_e (%)	21.0	43.0	50.5	39.5	47.5	40.5		
	Y (%)	9.73	7.24	7.35	7.55	6.53	6.54		
	S	34.99	41.07	45.72	38.86	38.36	32.82		
U ₁	λd (m μ)	460.0	564.8 C	400.0	565.6 C	430.0	460.0		
	P_e (%)	16.0	54.5	50.0	45.0	52.7	48.0		
	Y (%)	9.22	6.93	8.07	8.11	6.93	6.96		
	S	34.22	44.97	50.19	45.16	45.21	38.46		
M ₁	λd (m μ)	488.0	444.0	468.0	440.0	469.0	447.0		
	P_e (%)	4.5	43.6	51.5	46.7	46.2	33.0		
	Y (%)	16.91	10.19	11.53	9.84	12.01	10.25		
	S	53.96	55.50	64.25	56.74	61.68	47.36		

第3表 H₁, U₁, M₁, Q₁ および Q₂ の相異

		M ₂ → α NH ₂ HCl → Q ₂	M ₂ → α NH ₂ HCl, Q ₂	M ₂ + α NH ₂ HCl + Q ₂
H ₁	Q ₁	7.5 PB 3.5/4.0	10.0 B 5.0/8.0	7.5 P 4.0/4.0
	Q ₂	6.0 PB 3.0/12.0	5.0 PB 3.0/12.0	5.0 PB 3.0/12.0
U ₁	Q ₁	5.0 PB 4.0/6.0	2.5 PB 6.0/10.0	5.0 B 6.5/5.0
	Q ₂	5.5 PB 3.0/12.0	5.5 PB 3.0/12.0	2.5 PB 4.0/10.0
M ₁	Q ₁	10.0 P 5.5/3.0	10.0 Y 7.5/3.0	5.0 R 4.0/5.0
	Q ₂	7.5 B 5.5/6.0	7.5 BG 4.0/3.5	10.0 PB 4.0/8.0
		M ₂ → Re → Q ₂	M ₂ → Re, Q ₂	M ₂ + Re + Q ₂
H ₁	Q ₁	8.0 PB 3.0/4.0	8.5 PB 3.0/4.0	7.0 PB 3.0/8.0
	Q ₂	2.5 PB 3.0/4.0	6.5 PB 2.0/5.0	5.0 B 6.0/5.0
U ₁	Q ₁	5.0 PB 5.0/2.0	8.5 PB 3.0/9.0	7.5 B 7.0/3.0
	Q ₂	7.5 PB 2.0/4.0	6.5 PB 2.0/5.0	5.0 PB 2.0/4.0
M ₁	Q ₁	7.5 PB 8.5/4.0	5.0 PB 8.5/4.0	2.5 PB 6.5/5.0
	Q ₂	7.5 PB 6.0/5.0	7.5 PB 8.0/4.0	10.0 B 4.5/6.0

第 4 表 染 法 と 染 色 性

		サ ラ ン				ア セ テ ー ト				羊 毛			
		一 浴 法		三 浴 法		一 浴 法		三 浴 法		一 浴 法		三 浴 法	
		H ₁ 先	α NH ₂ 先	H ₁ 先	α NH ₂ 先	H ₁ 先	α NH ₂ 先	H ₁ 先	α NH ₂ 先	H ₁ 先	α NH ₂ 先	H ₁ 先	α NH ₂ 先
染 糸	$\lambda d(m\mu)$	555.5 C	564.4 C	557.5 C	523.0 C	444.0	469.5	481.4	478.0	466.0	474.0	470.4	472.5
	S	9.1	12.9	11.8	10.5	17.9	30.4	21.3	18.6	13.2	15.3	11.3	9.1
	Y %	2.7	3.5	3.6	3.2	3.5	5.8	4.0	4.0	3.1	3.6	3.3	2.6
	P _e %	9.8	14.3	5.7	5.8	5.0	4.8	55.	45.	30.	34.	9.5	12.5
ア 抽 ル コ ー ル 出	R_f	V 0.81 Y 0.77 B 0.73			V 0.81 Y 0.77 Y 0.63	V 0.77 Y 0.77 B 0.73	Y 0.77 Y 0.73 B 0.63	Y 0.77 V 0.63	Y 0.77 V 0.63	B 0.81 B 0.73 B 0.64	B. V 0.73 B 0.63	V 0.81 Y 0.77 V 0.63	Y 0.77 V 0.63
	断面	A	A	A	A	C	C	C	C	C	C	A	A
	R_f	V 0.81		V 0.81 B 0.73	V 0.81 B 0.73								
	断面	C		B	C					C	C	A	A
抽 出 糸	$\lambda d(m\mu)$	491.2	494.2	491.0	488.3	475.8	481.5	479.0	475.0	487.0	484.1	482.0	483.0
	S	14.1	17.7	12.8	14.5	45.9	98.7	40.9	33.0	31.5	28.3	14.0	13.1
	Y %	4.5	5.8	4.1	4.5	10.5	27.4	10.2	7.8	9.6	8.2	4.2	3.8
	P _e %	12.3	12.8	7.1	12.7	38.2	23.0	34.0	37.0	14.1	20.5	9.0	16.0

V……紫色, Y……黄色, B……青色, ……夫々のペーパー上の色を示す

A……中心まで濃色染, B……中心部まで染, C……外側のみ染

る。染法の点からは, H₁ および U₁ は M₂→ α NH₂HCl, Q₂ と Q₃ を別浴で行なう方法が好結果を示しているに対し, M₁ は 3 者同時方法がよい。この現象は 3 者の反応機構をよく示していると考えられる。すなわち H₁ および U₁ は α -NH₂HCl や Re などと容易に結合してトリフェニルメタン系色素のリュウコ体を生成するが, M₁ は前報³⁾において詳細に報告したように, Q₂ や酸化剤の存在で始めて反応してトリフェニルメタン系色素を生成する。そのため M₁ 単独ではピニロンに親和性が乏しいので, 別浴法では著しく染色性が劣るのであろう, H₁ および U₁ はそのトリフェニルメタンリュウコ体が親和性よく, 別浴で Q₃ 処理を行なうことにより, 未反応物(未吸着物)と Q₃ との縮合による真色を免れるため高彩度の染色を得るものと考えられる。

B. 添加順位の影響について

第 4 表より第 1 成分のいかににより著しく染着が異なること, 1 浴法と 3 浴法では 3 浴法がよい。すなわち小分子の 1 成分を十分に繊維内部に浸透させて, ついで第 2 成分を吸着させることにより, 繊維内部でよく縮合物が生成し, 堅ろうとなることが知られる。しかもこの 3 浴法は各成分を繰返し用いることができ, 工業的操業の可能なことを示している。3 繊維の染料の浸入し得る穴⁶⁾の大きさは羊毛>酢人>サランで, 脱着の容易さは

第 4 表より酢人>サラン>羊毛となり, サランと染料との結合は羊毛と酢人の中間にあるにものと考えられる。

結 言

本研究の結果次のことが知られよう。

M₂ は求電子試薬として作用し, そのベンゼン核に陰性基が入ると反応性著しく低下し, ヒドロールあるいはウラミン型のものが活性となる。受動成分としては強い陽性基を有し, その μ -位が空いているものが好ましく, これらはトリフェニルメタン系染料を形成するものと考えられる。2-2'-位に水酸基を有するものは容易にキサンテン系染料を生成し, ピニロンを美麗な赤紫色に染色し得る。染色方法により染色性が著しく変わり, 一般に H₁ については, 3 浴法で各成分を順次に繊維ミセル間隙に浸透させ, 繊維内部に縮合色素を生成させる方法がよく, またこの方法は工業的連続操作も可能であろう。

最後に以上の研究にあたり, 御指導下された四宮知郎教授に, また御助力下さった樋口録郎工学士および資料の提供を給った倉敷レイヨン KK ならびに旭化成繊維研究所に対し, ここに深謝の意を表すものである。

文 献

- 1) 内容の大意は日化会九州支部会(昭 31.9.15)および染色工業 6 巻 9 号(1958. 9)に発表した

- 2) 山田, 四宮; 本研究, 第6報, 本誌 15, 971 (1959)
 3) 山田, 本研究, 第11報, 本誌投稿中
 4) K. Venkatarman; The chemistry of synthetic

- Dyes, II, 758 (1952)
 5) 同上; p. 745 (1952)
 6) 黒木宣彦; 解説染色の化学 (槇書店 1956. 11. 15)

第13報 リン-モリブデンあるいはリン-タングステン処理について¹⁾ (その1)

緒 言

モリブデンやタングステンの酸化物は, 第1表に示すように塩酸性において, リン酸基と結合してコンプレックス酸を形成し, これらのコンプレックス酸は塩基性染料とその色相をかえることなく, 日光堅ろう度の高い鮮明な, リン-モリブデン酸 (PMA) 色素, リン-タングステン酸 (PTA) 色素およびリン-タングステン・モリブデン酸 (PTMA) 色素として, しられている有機顔料²⁾をそれぞれ生成し, またこの反応は木綿の塩基性染料による染³⁾にも応用されている。このレーキ生成反応を主としてビニロンの染色に応用したところ, 著しく塩基性染料および縮合染料の染着と日光堅ろう度を高めたのでここに報告する。

第1表 コンプレックス酸とそのレーキ

実 験

1. 資料と測定

羊毛糸および6-ナイロン布は一般市販品を, ビニロン糸はアセタール化度 35.5%/モルのクラレビニロンを, それぞれ常法で糊拔精練して用いた。測色, 日光堅ろう度 (天日光による) その他前報⁴⁾に同じ。

2. pH の影響について

i. コンプレックス酸処理と染色; 結晶モリブデン酸アンモン 11.459 g と結晶第2リン酸ソーダ 3.845 g, および結晶タングステン酸ソーダ 23.382 g と結晶第2リン酸ソーダ 4.205 g をそれぞれ水 4.5 l にとかし, これらの溶液をそれぞれ第2表のような pH に調整し, 浴比 1:30, 80°C, 40 分の吸着処理をビニロンに行ない, このコンプレックス酸処理を行なったビニロン 1 g に対し, 4-4'-ビス・ジメチルアミノペンツヒドロール

(H₁) の M/5000, あるいはクリスタルバイオレット 20 mg をそれぞれ 0.7% 酢酸液 30 cc に溶解し, 90°C 60 分の染色を行ない, 1% 石けん水で 90°C 10 分のソービングを行なった。

ii. 繊維強度; コンプレックス酸処理後のビニロン糸の乾燥引張強度をショッパー型抗張力試験器で測定し, その強度を無処理物との比較 % で示した。第2表にその結果を示す。

3. リン化合物について

5種のリン化合物を用い, 水 100 cc に結晶モリブデン酸アンモン 1.158 g, 結晶第2リン酸ソーダ 0.374 g および水 100 cc に結晶タングステン酸ソーダ 2.338 g, 結晶第2リン酸ソーダ 0.421 g をそれぞれ溶解し, この両液を基準として, 5種のリン化合物中の P の含有量を結晶第2リン酸ソーダの 0.374 g および 0.421 g にそれぞれ等しくなるようにとり, 結晶モリブデン酸アンモンの 1.158 g および結晶タングステン酸ソーダの 2.338 g とそれぞれ水にとかし, pH 2 として, 前実験同様のコンプレックス酸吸着処理をビニロン糸に行ない, この処理を施したビニロンに対し, その重さの 2% クリスタルバイオレットおよび 2% の酢酸を用い, 90~95°C で 1 時間の染色をなし, 前実験同様のソービングを行なった。またコンプレックス酸処理において, 結晶タングステン酸ソーダの 2.759 g, 結晶モリブデン酸アンモン, 5 酸化リンおよび結晶第2リン酸ソーダをそれぞれ 1.532 g とり, それぞれの単独効果をしらべた。

4. リン-モリブデンあるいはタングステンの比変化

正リン酸 (純度 89%, 比重 1.75), モリブデン酸ソーダおよびタングステン酸ソーダを用い, Mo あるいは W と P の原子数比が, 第4表のように, またその原子数の和が水 90 cc 中 2.5×10^{-3} 原子になるよう調整し, pH 2, 浴比 1:30, 80°C 40 分のコンプレックス酸吸着処理をなし, 水洗し, この処理を施したビニロン糸 1 g に対し, クリスタルバイオレット M/5000, 浴比 1:30, 90°C 60 分の染色後, 前実験同様のソービングを行なった。

5. 縮合染料に対して

α -ナフトール (α -OH) $\rightarrow$ p -ニトロソジメチルアニリンベース (N_B), ペンチジン塩酸塩 (Benz HCl) $\rightarrow$ クロラニル (Q₂) および H₁ $\rightarrow$ α OH $\rightarrow$ Q₂ について, ビニロン布と 6-ナイロン布を用いて下記の処理を行なった。

i. コンプレックス酸処理； 前実験4に同じ，ただし $W/P=3$

ii. 染色方法； 各試薬は繊維 1g に対し $M/5000$ ，浴比 1:30, 90°C において，

$\alpha\text{OH} \rightarrow \text{N}_B \cdots \alpha\text{OH}$ を分散剤で浴に分散させ，繊維とともに 20 分加熱後， N_B を加え 50 分処理した。

$\text{Benz HCl} \rightarrow \text{Q}_2 \cdots \text{Benz HCl}$ を水にとかし繊維とともに 10 分加熱後炭酸ソーダで中和し，ついで 20 分処理後 Q_2 を分散剤とともに添加し 40 分同様に処理した。

$\text{H}_1 \rightarrow \alpha\text{OH} \rightarrow \text{Q}_2 \cdots \text{H}_1$ を 0.7% 酢酸水にとかし，繊維を入れ 10 分処理後 $\alpha\text{-OH}$ を分散剤とともに添加，ついで 20 分後 Q_2 を分散剤とともに添加し同様に 40 分処理した。以上いずれの場合も，1% 石けん水，浴比 1:30, 90°C 10 分間のソーピングを行なった。

iii. 洗たく試験； JIS K 4005 Z 法 H-2 に準じて行なつた。

以上の結果を第5表に示す。

6. 染色方法について

i. コンプレックス酸処理； リン-モリブデン・コンプレックス酸処理 (P-Mo) は前実験5の場合に同じ，ただし $\text{Mo}/P=3$ 。リン-タングステン・コンプレックス酸処理 (P-W) は (P-Mo) において，結晶モリブデン酸ソーダの代わりに結晶タングステン酸ソーダの同重量を用いたのみでその他は同様。リン-モリブデン・タングステン・コンプレックス酸処理 (P-Mo-W) は，(P-Mo) と (P-W) とを同量混合した液で同様の吸着処理を行なつた。

ii. 染色； クリスタルバイオレットおよびオーラミン0をそれぞれ繊維重量の2%用い，第6表のように pH を調整し，浴比 1:30, 90°C 60 分の染色後，ソーピングを前実験同様に行なつた。なお pH 8→3 とあるのは，酸性では染色速度が大きいので，リン酸ソーダで pH 8 となしておいて，染色後半の 20 分で酸性となしたことを示している。

iii. 洗たく試験； 前実験に同じ。

7. 市販塩基性染料に対して

第2表 pH の影響

PH		Crystal violet			H_1			繊維強度
		マンセル値	日堅		マンセル値	日堅		
0.5	P-Mo	2.5 P 2.0/8	4(D)		—			71%
	P-W	2.5 P 2.0/10	5以上		5.0 PB 2.0/12	4-5D		71%
1.0	P-Mo	10.0 PB 3.0/12	4(D)		9.0 PB 2.0/12			—
	P-W	2.5 P 2.0/10	5以上		9.0 PB 2.0/12	4-5D		—
2.0	P-Mo	9.0 PB 2.0/14	4(D)		9.0 PB 3.0/12			87%
	P-W	1.0 P 2.0/10	5以上		5.0 PB 2.0/12	4-5D		83%
3.0	P-Mo	9.0 PB 3.0/14	4-3(D)		9.0 PB 3.0/10			—
	P-W	9.0 PB 5.0/14	1		5.0 PB 7.0/14	1		—
5.0	P-Mo	9.0 PB 4.0/14	2		7.5 PB 6.0/8			87%
	P-W	9.0 PB 5.0/14	1		5.0 PB 7.0/4	1		87%
7.0	P-Mo	9.0 PB 5.0/14	1		—			—
	P-W	9.0 PB 5.0/14	1		5.0 PB 7.0/14	1		—

PH		$\lambda d (\mu\text{m})$	S	$P_c (\%)$	Y (%)
1.0	P-Mo	454.0	36.92	45	6.72
	P-W	561.5 C	40.70	43	7.95
2.0	P-Mo	400.0	40.57	67	4.41
	P-W	565.5 C	41.84	53	6.55
3.0	P-Mo	400.0	43.98	67	4.75
	P-W	562.5 C	96.60	63	12.36
2.0	無	565.0 C	102.7	60	14.3

第7表に示す8種の塩基性染料について，前実験6の (P-Mo) 法の条件で，ただし pH 3 でコンプレックス酸の前および後処理を施した。

結果と考察

1. pH の影響について (第2表)

第2表より W は Mo に比し著しく pH に鋭敏で，pH 2 以下で急激にコンプレックス酸の吸着がみられ，両者とも強酸性になる程その吸着力が増していることが染料の色相より知られる。また pH 2 付近では繊維の強度劣化も少なく，日光堅ろう度も高い鮮明有用な染色を得ること，および H_1 も著しく発色し，これのみで充分青色染料として用いられることが知られる。

第3表 リン化合物について

	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$			Na_2WO_4			無	
	マンセル値	日光堅牢度		マンセル値	日光堅牢度		マンセル値	日光堅牢度
H_3PO_4	10.0 PB 2.5/14	3-4 (D)		1.0 P 2.0/10	5 以上		—	—
KH_2PO_4	10.0 PB 2.0/14	4 (D)		1.0 P 2.0/10	5 以上		—	—
Na_2HPO_4	9.0 PB 2.0/14	4 (D)		1.0 P 2.0/10	5 以上		9.0 PB 5.0/14	1
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	10.0 PB 2.0/14	4 (D)		1.0 P 2.0/10	5 以上		—	—
P_2O_5	10.0 PB 2.0/14	4 (D)		1.0 P 2.0/10	5 以上		9.0 PB 5.0/14	1
無	9.0 PB 3.0/10	3 (D)		9.0 PB 4.5/14	1		9.0 PB 5.0/14	1

2. リン化合物について (第3表)

コンプレックス酸のP供給源としてはどのようなリン化合物がよいかを5種のリン化合物を用いて実験した結果を第3表に示しているが、この表よりWの場合にはリン化合物による差異はほとんど認めないが、Moの場合はリン酸塩がよく、第1リン酸カリおよび第2リン酸ソーダを用いたものが、やや染料の吸着を高めた。しかしその差は少なくP源としてはいずれでもよいが、リン酸塩を用いるのが好都合と考える。またモリブデン酸アンモンのみでもタングステン酸ソーダの場合に比し、著しく日光堅ろう度の増加をみている。

3. リン-モリブデンあるいはタングステンの比変化

第4表より一般に原子数比が1:1から1:10位が染着および堅ろう度の点から優れている。MoはWに比し日光堅ろう度は低いが、(退色現象はみられず MoはWより急速にくすんだりあるいは緑変するがそれ以後の変化は少ない。) Wと異なり、単独で日光堅ろう度を著しく増進させ、また染着もWに比し効果が大い、それ故に原子数比変化による染着および日光堅ろう度の変化が少ないのであろう。なお反射率より求めた総刺激値Sについてみるとコンプレックス酸吸着処理により染色物に著しく光沢が出し、その濃厚に染着したものはS値が却つて大きくなり、肉眼による判定と異なった数値を示している。しかしてこれらの諸点は次報において定量的に考察したい。

4. 縮合染料に対して (第4表, 第5表)

既に報告した縮合染料の各系について、コンプレックス酸前処理法、染色時にリン酸アンモンとモリブデン酸ソーダあるいはタングステン酸ソーダを加えておいて、染色後半にpH 2以下になす同時処理法、および染色後に処理する後処理方法など、多くの実験を行なったが、コンプレックス酸前処理法が最も好結果を与えた。第5表には、各系の特長をよく示していると考ええる3例を示しているが、これよりM系の縮合染料によるビニロンおよび6-ナイロン染色の実用性が著しく高まったといえよう。なおこの際退色現象よりも変色(濃厚化)がみられ、それ以後の変化はほとんど認められない。

5. 染色方法について (第6表)

第6表より、pH 8の場合が染着、堅ろう度ともに最小で、酸性程染着と日光堅ろう度を高めているが、総刺激値Sはその光沢のため却つて大となっている。(P-Mo)、(P-W)および(P-Mo-W)の3者間では(P-W)があらゆる点で最良であるが、その洗たく堅ろう度はかなり低い値を示している。これは染着大で標準濃度の数倍の濃さのためである。一般に有機顔料としては(PTMA)色素が最上⁵⁾であるとされているが、この染色の場合には(P-

第4表の1 比変化

W/P	マルセル値	日光堅牢度	繊維強度
Wのみ	9.0 PB 4.5/14	1	89%
31/1	10.0 PB 4.5/14	4-5 (D)	—
10/1	1.0 P 2.0/10	5以上	80%
3/1	1.0 P 2.0/10	5以上	80%
1/1	9.0 PB 3.0/16	4-5 (D)	—
1/10	10.0 PB 4.0/14	3-4 (D)	82%
Pのみ	9.0 PB 5.0/14	1	—
無処理	9.0 PB 5.0/14	1	—

第4表の2 比変化

		λd (m μ)	S (10点 座標)	P_e (%)	Y (%)	日光 堅牢度
W/P	12/1	400.0	36.74	71	3.59	4-5 (D)
	3/1	565.5	41.84	53	6.55	5以上
	1/7	400.0 C	43.10	71	4.17	4-5 (D)
	Wのみ	400.0	51.32	65	5.81	1
	無	565.0 C	102.74	60	14.30	1
Mo/P	17/1	562.1 C	36.15	69	7.20	3 (D)
	12/1	565.7 C	36.49	36	7.55	3-4 (D)
	3/1	550.0 C	35.53	40	7.81	4 (D)
	1/1	400.0	56.41	56	8.02	4 (D)
	1/7	400.0	47.00	55	7.01	3 (D)

W)が最上であり、(P-Mo-W)は(P-Mo)との中間の性質を示している。なお染法としては(pH 8→3)が最良である。

6. 市販塩基性染料に対して (第7表)

第7表より、各繊維について、後処理にもかなりの効果を認めるが、一般に前処理に効果が著しい。この場合、先にも述べたように日光による退色現象は認めず、(P-

第5表 縮合染料について

		λd ($m\mu$)	S	P_e (%)	Y (%)	堅 牢 度		
						日光	洗 濯	
$\alpha \cdot \text{OH} \rightarrow \text{N}_B$	ビニロン	無	474	66.57	23.0	17.59	3	3(3)
		P-W	479	49.17	13.0	14.09	3	3-4(2)
	6 ナイロン	無	400	11.02	13.5	3.03	—	—
		P-W	465	9.70	6.0	2.91	—	—
$\text{Benz} \rightarrow \text{Q}_2$	ビニロン	無	589	20.39	40.0	7.37	4-5	4-5(4-5)
		P-W	591	18.67	37.0	6.60	4-5	4-5(4-5)
	6 ナイロン	無	587	28.10	42.0	10.38	—	—
		P-W	587	24.08	43.0	8.93	—	—
$\text{H}_1 \rightarrow \alpha \cdot \text{OH} \rightarrow \text{Q}_2$	ビニロン	無	467	24.81	42.0	5.06	1	3(3)
		P-W	440	9.76	25.0	2.36	4 D	4-5(4-5)

洗たく → 変退色 (汚染)

第6表 染色方法について

pH	Dyes Color	Crystal Violet			Auramin O		
		P-Mo	P-W	P-W-Mo	P-Mo	P-W	P-W-Mo
2.5	λd (m μ)	452.0	566.2C	562.5C	578.4	578.5	578.2
	S	41.94	44.92	31.58	72.06	87.51	64.00
	P_e (%)	47.2	46.0	31.8	71.0	76.2	68.5
	Y (%)	7.35	7.91	7.15	32.13	39.72	28.23
	堅牢度	4-5(3) 4(D)	3(3) 5以上	3(3) 5(D)	— 1(G)	1(2-3) 3-4(D)	— 1(G)
3.0	λd (m μ)	440.0	566.5C	566.5C	577.5	579.0	578.5
	S	40.1	38.51	38.15	89.16	80.25	65.34
	P_e (%)	48.5	39.8	39.8	46.0	76.0	69.0
	Y (%)	6.75	7.47	7.41	37.95	36.07	28.86
	堅牢度	3-4(3) 4(D)	3(4) 5以上	3(3) 5(D)	— 1(G)	1(3) 3(D)	— 1(G)
8.0	λd (m μ)	446.0	566.8C	443.0	577.7	577.2	573.1
	S	35.72	40.80	37.57	112.24	99.57	72.01
	P_e (%)	56.0	46.0	56.0	62.0	69.0	58.0
	Y (%)	5.26	7.06	5.48	48.62	44.46	31.80
	堅牢度	4(3-4) 4(D)	2(3) 5以上	4-5(3) 4(D)	— 2(D)	1(3) 3(G)	— 2(G)
3.0	λd (m μ)	561.3C	564.2C	566.7C	576.0	578.6	577.5
	S	30.33	35.45	40.18	67.09	84.45	82.28
	P_e (%)	47.5	38.0	51.2	66.0	75.5	67.0
	Y (%)	5.68	7.24	6.33	30.00	38.14	36.43
	堅牢度	5(3) 4(D)	3(3) 5以上	5(3) 4(D)	— 2(G)	2(2-3) 4(D)	— 2(G)

堅ろう度 上段洗たく変退色(汚染), 下段 日光

Mo)のため青変現象が著しく浅色系に表われているが, 多くの塩基性染料にかなり有効であることが知られよう。なお実際にはコンプレックス酸および染料濃度をもつと低くする方が効果的である。

結 言

以上コンプレックス酸処理により, ビニロン, 6-ナイロンおよび羊毛等に縮合染料および塩基性染料でかなり高彩度の堅ろう染色ができることが知られたと考える。

本研究の実施にあたり御指導下された四宮知郎教授に深謝の意を表すとともに, 助力して下つた上村晁工学士に対してもここに謝意を表すものである。

文 献

- 1) 内容の大意は日化会九州, 中国, 四国合同常会で発表(昭32.10.29)
- 2) L. Pratt; Chemistry and Physics of Organic Pigment p.153 (1947) (New York: John Wiley & Sons, Inc)
- 3) Calico Printers' Assoc; B. P. 566, 258
- 4) 山田; 本研究第11報, 本誌投稿中
- 5) W. W. Williams & J. W. Conley; Ind. Eng. Chem., 47, 1507 (1955)

第7表 塩基性染料について

() 内日光堅ろう度

染料	Safranin T	Rhodamin B	Methylen Blue	Auramin O	Fuchsin	Malachite Green	Methyl Violet	Crystal Violet
Vinylon	前 1.0R 3.0/12 (3)D	2.5RP 4.0/9 (3-4)B	7.5PB 2.0/12 (4-5)D	3.0Y 7.5/10 (3)B	7.5RP 2.5/8 (3)D	2.5BG 2.0/8 (5-)D	2.5P 2.0/10 (3-4)D	10.0PB 2.5/14 (3-4)D
	無 1.0R 5.0/2 (1)	10.0RP 4.0/16 (2)	2.5PB 5.0/10 (1)	7.5Y 8.0/8 (1)B	2.5RP 3.0/14 (2)	5.0BG 6.0/10 (1)	2.5P 3.0/10 (2)	9.0PB 5.0/14 (1)
	後 1.0R 5.5/10 (2)B	2.5RP 6.0/6	2.5PB 5.0/10 (3)	10.0Y 8.0/6 2(B)	10.0P 4.0/10 (3)B	5.0BG 7.0/10 (3)B	2.5P 4.0/7 (3)	1.0P 4.0/8 (3)R
G. Nylon	前 2.5R 3.0/10 (3)D	2.5RP 4.0/9 (3)	10.0PB 2.0/6 (4)D	5.0Y 7.0/10	7.5RP 3.0/5 (3)D	5.0BG 2.0/2 (5-)D	5.0P 2.0/5 (3-4)D	7.5P 2.0/4 (3-4)D
	無 1.0R 4.5/2 (1)	10.0RP 4.0/6 (1)	2.5PB 5.0/10 (1)	7.5Y 8.0/8 (1)	2.5RP 3.0/14 (1)	2.5BG 8.0/2 (1)	2.5P 3.5/10 (1)	1.0P 4.0/8 (1)D
	後 2.0R 5.0/10 (2)B	2.5RP 4.5/10 (2)B	7.5B 7.0/6 (2)D	10.0Y 8.0/6 (2)B	10.0P 4.5/10 (3)B	2.5BG 5.5/6 (2)B	2.5P 4.0/8 (3)	1.0P 3.0/10 (3)D
Wool	前 2.5R 2.5/6 (3-4)D	5.0RP 3.0/4 (4)D	10.0PB 2.0/2 (5)D	1.5Y 4.0/6 (3)D	5.0RP 2.0/3 (4-5)D	5.0BG 1.5/2 (5-)D	5.0P 2.0/4 (5)D	7.5P 2.0/2 (5-)D
	無 2.0R 4.0/8 (3)	10.0RP 3.0/14 (3-4)	5.5PB 3.0/10 (1)	6.5Y 8.0/8 (2)D	5.0RP 2.0/4 (4-5)	5.0BG 3.0/10 (2)	2.5P 2.0/5 (4)D	2.5P 2.0/6 (3)D
	後 7.5RP 3.0/12 (3)	10.0RP 3.0/11 (3)	7.5B 5.5/6 (3)	10.0Y 8.0/6 (2)B	5.0RP 2.0/4 (4-5)	5.0BG 7.0/10 (2)	2.5P 2.0/5 (3-4)D	2.5P 2.0/6 (3)D
Silk	前 2.5R 3.0/8 (3-4)D	7.5RP 3.5/10 (3-4)B	5.0PB 3.0/6 (4)D	3.5Y 7.0/10 (4)	7.5RP 2.5/8 (4)D	2.5BG 2.0/6 (5)D	2.5P 2.0/6 (4)D	5.0P 2.0/6 (3-4)D
	無 2.0R 3.5/6 (3)	10.0RP 4.0/12 (2)	2.5PB 2.0/10 (3)	5.0Y 8.0/12 (2)	5.0RP 2.0/4 (4)D	5.0BG 3.0/6 (3)	2.5P 2.0/4 (3)D	2.5P 2.0/6 (3)D
	後 7.5RP 3.0/12 (3)	5.0RP 4.5/12 (3-4)	7.5B 5.0/4 (3)	0.5Y 8.0/6 (3)	2.5RP 2.0/4 (4)D	5.0BG 7.0/10 (3)	2.5P 3.0/6 (3)D	2.5P 3.0/6 (3)D