(昭和40年3月8日受理)

羊毛染色技術に関する研究

第7報 ニトロソ染料による羊毛染色について

岐阜大学工学部 高瀬 福巳・矢留智津子

STUDIES ON THE DYEING OF WOOL.

(PART VIII) DYEING WITH SYNTHESISED NITRISO DYE IN THE FIBRE

By Yoshimi Takase and Chizuko Yatome

(Faculty of Engineering, Gifu University, Kagamigahara City,
Gifu Prefecture, Japan)

Some aromatic compounds containing hydroxyl group in the ortho position to the nitroso group are isomerised to quinone oxime, which combines with metallic salt to produce coloured complex. Metal-complex possess property of very sparingly soluble in water. Showing part only of the benzene ring adjacent to a nitroso group, and its mechanism is two folds—

The typical process of its application is as follows :

First, wetted loose wool are soaked at 50°C. in a bath containing 10~15 % acetic acid and 8~15 % naphthol sulfonic acid, the temperature of the bath is raised to boil in 30 min. and kept at boiling for 1 hr. Next, after the bath is drained, it is cooled slowly down to near 0°C., 3 % sodium nitrite is added, cooling continued for 30~60 min. And then after the wool is sufficiently rinsed, the colour is developed by chelation for 30 min. at 100°C. in fresh bath containing 3~5 % metallic salt and 10 % acetic acid. Most compounds can produce complex by introducing nitroso group into the same bath, but in this case the necessary requirement is that it must be absorbed by the wool completely in the bath.

Amino naphthol, being cheaply available, are largely employed as intermediate of azo dyestuff for practical use, and a large range of shades are obtained from different metal, e.g. Al, Cr, Fe,, by taking advantage of the polygenetic character. In general, ferrous salt gives the brightest hue and best fastness to rubbing. To dye the wool with Naphthol Green only a small quantity of nitroso dye is used, but nitrosocompounds also may be employed by making good use of its property capable of producing metal-complex.

(Received May 8, 1965)

1. 緒 言

ニトロソ染料で繊維に応用されるのは Naphthol Green B (C.I. Acid Green 1) にすぎないが、安価で日光堅牢度の良好なため紙の着色には広く用いられている。ニトロソ基と水酸基がオルトの位置にある芳香族化合物は、たとえば鉄、クロムなどの金属とキレート化合物を生成して発色する。このキレートは次式のように *o*-ニトロソフェノールが *o*-キノノンモノオキシムと互変異

性する。

またニトロソフェノールの発色キレート化合物は分析化学の沈殿試薬として活用されている。この機構は染色にも応用できる。すなわち繊維中でニトロソ染料を合成すれば羊毛は簡単に染色されるが^{1,2,3)}、詳細は明らかにされていない。よって本研究はアゾ染料の中間物であるナ

フトールスルホン酸を羊毛繊維上でニトロソ化し、金属塩で処理して種々の染色を行なった。同時に金属塩との定量的な関係を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

羊毛繊維（メリノ種のトップおよび原毛）はアルコール、エーテルで24時間（ただし原毛は48時間）抽出後水洗、風乾して硫酸デングータ中に保存した。

ナフトールスルホン酸（以下 N. S. A. と略す）および金属塩は第1表に示した化合物を試料とし、特に2-ナフトール-7-スルホン酸ナトリウム（以下 2-N-7-S. Na と略す）は次のように精製した。2-N-7-S. Na. を水に溶解し、塩化バリウムを加え、生成した比較的難溶性のバリウム塩の沈殿に当量の硫酸を加え硫酸バリウムをろ過する。ろ液は過剰の食塩を添加し、ナトリウム塩にす

る。これをろ別して飽和食塩水で洗浄後、食塩水を除去し乾燥した。

2.2 染色方法

一浴法

N. S. A. に亜硝酸ナトリウムと金属塩を添加した溶液で羊毛繊維を処理した。

二浴法

第1浴は羊毛繊維を N. S. A. で処理し、0°C に冷却後亜硝酸ナトリウムを添加し、繊維上でニトロソ化し、水洗乾燥した。その繊維はさらに第2浴の金属塩により処理した。2-ニトロソ-1-ナフトール-4-スルホン酸と第一鉄塩の錯塩は溶液の酸性が強くなるほど最大吸収波長における光学密度が大きいのので、本実験では金属塩は酢酸酸性とし、それらの溶液で処理、水洗、乾燥した。

2.3 N. S. A. および鉄塩の定量法

N. S. A. の繊維への吸着量は残液をカップリング法⁵⁾により定量した。また羊毛繊維中の鉄塩の定量は、ピロ硫酸カリで溶融した試料を過マンガン酸カリウム滴定により吸着量を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 染色条件の選定

最適の発色条件を得るために N. S. A. と金属塩の吸着量が最大となる温度および pH を求めた。N. S. A. は定量の精度および N. S. A. をニトロソ化したとき、1-N. S. A. では2, 4の位置がニトロソ化され（オルト置換の生成が多い）しかもオルト位置の化合物が発色キレート形成するから、2-N. S. A. の 2-N-6-S. Na と

2-N-6, 8-D. S. Na の2種類を選び、金属塩は塩化第一鉄と塩化第二鉄を用いた。

Fig. 1. Relations between absorption and temperature. 1 mol/kg naphthol sulfonic acid, time 90 min., pH 3.0, liquor ratio 1 : 100.

Fig. 2. Relations between absorption and pH of bath. 1 mol/kg naphthol sulfonic acid, temperature 98°C, time 90 min., liquor ratio 1 : 100.

Fig. 3. Relations between the absorption of ferrous chloride and treatment time 3.4×10^{-1} mol/kg ferrous chloride, wool fibre 2: g, temperature 98°C.

Table 1. The effect of developing chromaticity on formation of metallic salt-containing complexes of nitrosated naphthol sulfonic acid.

(Formation of metallic salt-containing complexes of nitrosated naphthol sulfonic acid by two bath process.)

No.	Dominant wavelength (m μ)	Chroma (%)	Lightness	No.	Dominant wavelength (m μ)	Chroma (%)	Lightness
1 a	590	50	14.2	6 a	565	11	2.2
1 d	560	35	7.8	6 e	490	4	2.8
1 e	588	57	17.7	6 g	580	3	3.1
1 g	593	53	6.8	7 a	515	24	2.5
2 a	592	37	11.8	7 e	528	17	2.5
2 d	569	33	10.5	8 a	600	43	6.6
2 e	595	38	10.3	8 b	593	48	8.9
2 g	595	34	4.9	8 c	594	46	8.3
3 d	585	50	27.8	8 d	591	40	6.2
3 b	581	46	34.2	8 e	582	31	6.1
3 c	577	42	41.4	8 f	590	42	7.3
3 d	561	38	15.8	8 g	591	23	4.5
3 e	580	56	21.3	9 a	617	55	5.5
3 f	582	48	35.4	9 e	642	27	4.0
3 g	591	58	8.0	9 g	627	25	3.2
4 a	583	50	27.6	10 a	494	30	3.8
4 d	561	34	16.7	10 e	494	17	3.1
4 e	578	53	26.2	10 g	603	7	3.3
4 g	589	61	10.3	11 a	622	16	5.7
				11 d	608	11	5.7
				11 g	570	7	3.9

Naphthol sulfonic acid

- 1-naphthol-4-sulfonic acid sodium salt
- 1-naphthol-5-sulfonic acid sodium salt
- 2-naphthol-7-sulfonic acid sodium salt
- 2-naphthol-6-sulfonic acid sodium salt
- 2-naphthol-6,8-disulfonic acid monopotassium salt.
- 8-amino-1-naphthol-5-sulfonic acid.
- 1-amino-5-naphthol-7-sulfonic acid.
- 1-amino-2-naphthol-4-sulfonic acid.
- 2-amino-5-naphthol-7-sulfonic acid.
- 2-amino-8-naphthol-6-sulfonic acid.
- 1-amino-8-naphthol-2,4-disulfonic acid

Metallic salt

- a. Nil
- b. Zinc sulfate.
- c. Aluminum sulfate
- d. Ferrous chloride.
- e. Copper sulfate.
- f. Chromium nitrate.
- g. Silver nitrate.

3.1.1 温度効果

羊毛染色の通常酸性染料染色を標準にして繊維 0.3 g, N.S.A. 1 mol/kg, 浴比 1:100, 浴の pH は無水硫酸ナトリウム, ギ酸で 3.0 に調整し, 種々の温度で 90 分処理後水洗, 残液中の N.S.A. を定量した。その結果は第 1 図に示したように, 吸着量は高温ほど増大し, たとえば 2-N-6-S.A. と 2-N-6,8-D.S.A. の吸着量はいずれも 98°C では 17.5°C の約 2 倍に増加している。そ

のため本実験では湯浴による間接加熱の最高温度 98°C を条件に選んだ。

3.1.2 pH による影響

繊維 0.3 g, N.S.A 1 mol/kg, 浴比 1:100, 浴の pH は硫酸, ギ酸, 酢酸で調整し, 処理温度 98°C で 90 分処理後水洗, 残液中の N.S.A. を定量した。その結果は第 2 図に示した。これら 2 種の N.S.A. は酸性染料と同様, pH の低下にともない吸着量が増大した。第 2 図において pH 2 の吸着量を外挿により求めると, それぞれ約 0.41, 0.30 mol/kg となる。数多く研究されている塩酸の pH 2 における約 0.48 mol/kg⁶⁾と比較した場合, 若干の差しか認められない。ただし本条件では繊維傷害を発生するから, pH は 3.3 前後を選んだ。

3.1.3 金属塩処理の時間

塩化第一鉄溶液処理による時間, 吸着量の変化を求め, 結果を第 3 図に示した。初期吸着量は急速で, 60 分で最高値に到達する。

3.2 染色結果

3.2.1 繊維上で合成した染料

3.1 で選定した温度, pH および時間に基づき処理し, その主な結果を第 1, 2, 3 表に示した。いずれも二浴法により染色した羊毛を反射型自記分光光度計 (日立 EPR II 型) で測定した。

第 1 表は金属塩類による多色効果 (polygenetic effect) を明確に示している。1 a, 2 a, 3 a, ... 11 a は金属塩の未処理繊維である。これらに比較して金属塩で処理すると 3 刺激値がそれぞれ異つた結果が得られ

る。特に N.S.A. は共通して第一鉄塩で処理したものが, またアミノナフトールスルホン酸 (以下 A.N.S.A. と略す) では銅塩および銀塩で処理した試料の主波長のずれが大となる。すなわち金属塩の処理により未処理羊毛繊維とは異つた各種の色調が得られた。この点さらに N.S.A. と鉄塩について検討した。

第 2 表は一浴法および二浴法の染色方法による色調の差を示した。いずれも 2-N-7-S.A. をネトロン化し, 塩

Table 2. The effect of developing chromaticity on formation of metallic salt-containing complexes of nitrosated naphthol sulfonic acid.

(Formation of ferrous chloride or ferric chloride-containing complexes of nitrosated 2-naphthol-7-sulfonic acid sodium salt by one bath and two bath process.)

No.	Dominant wavelength (m μ)	Chroma (%)	Lightness	No.	Dominant wavelength (m μ)	Chroma (%)	Lightness
21	552	16	3.3	31	558	36	13.4
22	569	71	5.1	32	590	53	21.3

21: One bath process (ferrous chloride)

22: One bath process (ferric chloride)

31: Two bath process (ferrous chloride)

32: Two bath process (ferric chloride)

One bath process: at 98°C for 30 min.

Two bath process: {first bath at 98°C for 1 hr. at 0°C for 1 hr. treatment.
second bath at 98°C for 30min.

Table 3. The effect of developing chromaticity on formation of metallic salt-containing complexes of nitrosated naphthol sulfonic acid.

(The effect of development depending on the time of treatment using ferrous chloride by two bath process.)

No.	Dominant wavelength (m μ)	Chroma (%)	Lightness	No.	Dominant wavelength (m μ)	Chroma (%)	Lightness
41	565	38	19.8	43	572	43	22.4
42	569	38	18.8	44	581	46	15.2

Two bath process, nitroso-2-naphthol-7-sulfonic acid+ferrous chloride

first bath at 98°C. for 1 hr. at 0°C. for 1 hr.

second bath at 98°C

Time of heating treatment.

41; 1 hr., 42; 2 hr., 43; 4 hr., 44; 16 hr.,

化第一鉄，第二鉄で処理した。塩化第一鉄処理は一浴法と二浴法において主波長の移動は少ないが，塩化第二鉄は移動が大きい。換言すれば塩化第一鉄ではニトロソ-2-ナフトール-7-スルホン酸(以下 N-2-N-7-S. A と略す)-塩化第一鉄溶液で染色した羊毛の色相と繊維上でこの染料を合成した色相は類似するが，塩化第二鉄は両法の結果がやや異なる。一般に第一鉄塩と第二鉄塩では，当然第一鉄塩は酸化されやすく，また第一鉄塩とニトロソ R 酸塩の反応物も不安定とされるが⁷⁾ 本実験の第 2 表は塩化第一鉄よりむしろ第二鉄が変化している。この理由としてはつぎの点が考えられる。分析化学において鉄の定量に N. S. A. その他の有機試薬を用いた研究は数多く見られるが，しかしすべてある濃度範囲内でのみ有機試薬と鉄の化学量論の関係が成立し，それ以外は定量的関係は得られていない⁸⁾。本実験における染色機構を次式と仮定すれば一浴法はニトロソ化合物-鉄塩の形で吸着されるが，二浴法はすでにニトロソ化合物を吸着した繊維に，さら

に鉄塩が反応するため，両者の組成比が必ずしも同一とはならないのであろう。

ナフトールスルホン酸，

N. N. S. A.; ニトロソナフトールスルホン酸，

Me; 金属を表わす。

これは溶液および繊維中の N-2-N-7-S. A. 一鉄塩の N. S. A. と鉄塩の化学量論の関係より解明できないかと考えられる。しかし N. S. A. は比色定量で求まるが，N. S. A. の鉄化合物は呈色のため比色が困難となり定量できない。いずれにしても鉄塩を用いた二浴法染色は，金属塩の未処理と比較した場合に塩化第一鉄のほうが処理効果が高く，濃度も比較的限定されないために羊毛への染色は容易になる。

第 3 表は 2-N-7-S. A. をニトロソ化し，塩化第一鉄で処理したときの経時変化を示し，16 時間加熱した試料は塩化第一鉄未処理の色調に近づく。このように塩化第一鉄の効果は低下するから処理は短時間で十分と判定される。また N-2-N-7-S. A. -第一鉄化合物は高温処理に溶液では安定であるが，繊維上で合成したものは不安定であつた。

羊毛繊維は染色によつて化学的な傷害を生ずる。たとえばニトロ基をもつクロム染料による染色繊維の性質に対する影響として，羊毛の強力が支配されるといわれる⁹⁾。それゆえ本法により染色した(2-N-7-S. A., -鉄塩)羊毛繊維の荷重，伸長を測定した。測定誤差を最小限にするため原毛を試料にした。それらの結果より 30% 伸長の仕事量を求めた。第 4 表のように多少の偏差をとまなうが強力に大きな増減はなく傷害は少ないと思われる。

3.3 N-2-N-7-S. A. 溶液の特性

溶液の安定性について，時間，温度変化と光学密度の関係を求めたのが第 4 図である。N-2-N-7-S. A. に塩化

Table 4. Changes in work required to stretch (30 % Index)

Treatment	concentration			Mean value (%)	Maximum variation from mean. (%)
	2-naphthol-7-sulfonic acid (mol/kg)	FeCl ₂ (mol/kg)	FeCl ₃ (mol/kg)		
One bath process acetic acid soln.				+ 0.91	+44.66 ~ -23.16
Two bath process acetic acid soln.				+ 20.64	+11.47 ~ -14.34
Nitroso-2-naphthol-7-sulfonic acid	0.33			- 36.36	+16.67 ~ -23.38
	3.3			- 0.30	+10.96 ~ -13.70
One bath process nitroso-2-naphthol-7-sulfonic acid + FeCl ₂ , FeCl ₃	0.33	0.33		+ 5.01	+14.60 ~ -17.05
	3.3	0.33		+ 14.42	+ 7.29 ~ - 7.82
	0.33		0.33	- 3.62	+22.96 ~ -18.71
	0.33		0.99	+ 24.28	+12.09 ~ - 6.11
	3.3		0.99	+ 23.82	+21.69 ~ -23.77
Two bath process nitroso-2-naphthol-7-sulfonic acid + FeCl ₂ , FeCl ₃	3.3	0.33		+ 16.84	+19.48 ~ -16.62
	3.3	0.99		- 3.34	+12.56 ~ -14.91
	3.3		0.33	- 14.26	+18.41 ~ -19.12
	0.33		0.99	+ 8.04	+20.22 ~ -15.73
	3.3		0.99	+ 3.03	+ 6.33 ~ - 4.12

One bath process ; at 98°C for 30 min.

Two bath process ; first bath at 98°C for 1 hr. nitrosated at 0°C for 1 hr.
second bath at 98°C for 30 min.

Fig. 4. Changes of extinction coefficient of nitroso-2-naphthol-7-sulfonic acid sodium salt by adding ferrous chloride and ferric chloride.
at 720 m μ , 8.0×10^{-4} mol/l 2-naphthol-7-sulfonic acid
—●— 1.1×10^{-4} mol/l ferric chloride at 98°C
...●... " " at room temperature
—○— 1.2×10^{-4} mol/l ferrous chloride at 98°C
...○... " " at room temperature

第一鉄と塩化第二鉄を添加し、98°Cと室温に保った溶液を最大吸収波長の720 m μ で測定した。図より明らかに N-2-N-7-S. A-塩化第一鉄、および塩化第二

Fig. 5. Relation between extinction coefficient and molecular proportion of nitroso-2-naphthol-7-sulfonic acid-ferrous chloride and ferric chloride.
at 720 m μ , temperature 98°C, time 30 min.

鉄溶液の光学密度は98°Cにおいて、ほぼ同じで、5時間処理しても相違はきわめて小さい。他方室温における光学密度はいずれも小さく、相互に若干差が認められるが、5時間後にはほぼ同一となる。N-2-N-7-S. A-鉄塩

溶液は 98°C の場合に、30 分で十分安定すると考えられる。しかし室温においては不安定で、長時間放置することにより最大吸収波長が 600~590 m μ に移動した。この点 98°C 加熱処理した溶液の組成とはかなり相違するものと推察される。また N-2-N-7-S. A.-鉄塩は溶液において加熱により安定化するのに対して第 4 表に示したように、繊維上の不安定性は、この生成物の溶液と固体での挙動が同一でないことを示す。

第 5 図は 2-N-7-S. A. と鉄塩のモル比、および最大吸収波長 720 m μ での光学密度の関係を示した。98°C 30 分加熱後測定した塩化第一鉄、塩化第二鉄のいずれも 2-N-7-S. A. の濃度に比例して、光学密度は大となり、2-N-7-S. A. が多量となれば濃度も増加している。しかしこの種の安定した錯塩は一定のモル比以上になると急激な濃度増大はなく、むしろ平衡または減少するといわれ、普通鉄 1 分子に対し、N. N. S. A. 3 分子の組成比で錯塩を形成している^{4,8)}。そのような定量的な関係が第 5 図において成立しないのは、最終的な生成反応に到達しないからであろう。

また N-2-N-7-S. A.-鉄塩溶液の安定性を酸化還元電位より検討した結果を第 6, 7 図に示す。装置には島津

Fig. 6. Changes of redox potential of ferrous chloride by adding nitroso-2-naphthol-7-sulfonic acid.

3.0 $\times 10^{-3}$ mol/l ferrous chloride, temperature 98°C. 2-naphthol-7-sulfonic acid (mol/l)

— nil - - - 0.2 $\times 10^{-2}$
 0.7 $\times 10^{-2}$ - · - 1.2 $\times 10^{-2}$
 - × - 2.0 $\times 10^{-2}$ - · · 3.0 $\times 10^{-2}$

Fig. 7. Changes of redox potential of ferric chloride by adding nitroso-2-naphthol-7-sulfonic acid.

3.5 $\times 10^{-3}$ mol/l ferric chloride, temperature 98°C. 2-naphthol-7-sulfonic acid (mol/l)

— nil - - - 0.2 $\times 10^{-2}$
 0.7 $\times 10^{-2}$ - · - 1.2 $\times 10^{-2}$
 - × - 2.0 $\times 10^{-2}$ - · · 3.0 $\times 10^{-2}$

製、直流精密電位差計 K-2 形を用いた。98°C 60 分の電位変化を見ると、第一鉄塩は N-2-N-7-S. A. の添加により N-2-N-7-S. A. の濃度が低くなるほど貴位となつた。すなわち濃度が低い場合には第一鉄塩と第二鉄塩の割合が $\text{Fe}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$ となり高い場合には (塩化第一鉄に対して N-2-N-7-S. A. が約 10 倍モルの濃度) は $\text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$ となり、逆にニトロ基が酸化される。また第二鉄塩は N-2-N-7-S. A. を添加すると濃度が高くなるほど卑位となる。すなわち濃度が低い場合には $\text{Fe}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$ となり、高い場合には (塩化第二鉄に対し N-2-N-7-S. A. が約 10 倍モルの濃度) $\text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$ となりニトロ基が還元系に働いていると考えられる。これらの結果からニトロ基自身が還元系に働くため第一鉄塩、第二鉄塩の電位変化は認め難い。しかし一般に第一鉄塩または第二鉄塩に N-2-N-7-S. A. を添加した場合、低濃度のときは第一鉄塩より第二鉄塩の量が多く、

Fig. 8. Changes of exhaustion of ferrous chloride depending on concentration of naphthol sulfonic acid.

2-naphthol-7-sulfonic acid (mol/kg)

● nil ◐ 0.05 × 0.5
△ 1.5 ▲ 2.5 ⊖ 3.35

高濃度の場合には逆関係となりニトロソ基は酸化される傾向となる。N-2-N-7-S.A.-鉄塩溶液は第一鉄、第二鉄塩いずれも二価または三価の鉄がそれぞれ安定でなく、N-2-N-7-S.A.の濃度により二価または三価に変化し、その割合は一定でないと思われる。第一鉄とニトロソR酸塩の反応は

の2段階を経て進行すると考えられており⁷⁾、本実験からもこれらの式が成立し、なお最終生成物は得がたいことが立証された。

3.4 鉄塩およびN.S.A.との関係

羊毛繊維は二浴法で処理した。2-N-7-S.A.で98°Cに昇温1時間処理し、0°Cでニトロソ化した試料について塩化第一鉄、塩化第二鉄の酢酸酸性溶液で98°C 30分処理した繊維中の鉄塩を定量した結果が第8、9図である。図より2-N-7-S.A.の濃度が2.5 mol/kgまでは、その増加とともに鉄塩の吸着も大体増大するが、2.5 mol/kg以上は余り変らない。また本条件における塩化第一鉄、塩化第二鉄の吸着量は 37×10^{-3} mol/kg、 87×10^{-3} mol/kgとなる。すなわちN-2-N-7-S.A.で処理した羊毛繊維の塩化第一鉄、塩化第二鉄の飽和値は 24×10^{-3} mol/kg、 75×10^{-3} mol/kgとなった。C.I. Acid Green 1は鉄1分子に対し、N.N.S.Na. 3分子が結合するから図より第一鉄塩の場合はN-2-N-7-S.A.の吸着量は

Fig. 9. Changes of exhaustion of ferric chloride depending on concentration of naphthol sulfonic acid.

2-naphthol-7-sulfonic acid (mol/kg)

● nil ◐ 0.05 × 0.5
△ 1.5 ▲ 2.5 ⊖ 3.35

0.07 mol/kgで第二鉄塩の場合には0.22 mol/kgと計算される。この数値は第2図より求めたpH 3.3のN.S.A.の吸着量と比して、第二鉄塩の処理は羊毛繊維中のN-2-N-S.A.の3分子に対し、塩化第二鉄は1分子結合と推定される。これに対し塩化第一鉄は、N-2-N-7-S.A.の9分子に対し1分子の結合となり、羊毛繊維中での第一鉄塩と第二鉄塩のN-2-N-7-S.A.に対する挙動は異なってくる。N.S.A.はその分子中の酸性基と繊維の塩基性基との間のイオン結合により繊維に吸着され、繊維上でニトロソ化される。これを第二鉄塩溶液で処理すると大部分はN-2-N-7-S.A.と結合するが第二鉄塩はすべてN-2-N-7-S.A.に結合するか、一部分が繊維に吸着されて二次的にN-2-N-7-S.A.に結合するかは決定し難い。

4. 総 括

ナフトールスルホン酸を羊毛繊維上でニトロソ化し、

さらに金属塩処理による染色を検討して、つぎのような重要な知見を得た。

1) ナフトールスルホン酸により羊毛繊維を処理した場合、酸性染料とほぼ同じ挙動をするため酸性染料染色の標準処法が適用できる。浴の pH は 3~4 が適している。金属塩処理は酸性にして時間は吸着速度、温度による影響を考慮して 30~60 分が適当と思われる。

2) 金属塩としてナフトールスルホン酸は鉄塩、アミノナフトールスルホン酸は銅塩および銀塩が有効で、アリザリンのような多色効果を有する。

3) 鉄塩は第一鉄と第二鉄で溶液の挙動および染色結果を若干異にするが、二浴法応用の際の不安定を別にすれば、ナフトールスルホン酸との反応より第一鉄がすぐれる。

4) ニトロソ-2-ナフトール-7-スルホン酸-鉄塩溶液は第一鉄、第二鉄ともに加熱により安定した組成を形成するが、室温で放置した場合はかなり変化する。

5) 二浴法において、ナフトールスルホン酸の濃度が増大すれば鉄塩の吸着量も増大し、2-ナフトール-7-スルホン酸の場合、2.5 mol/kg の濃度において第一鉄塩、

第二鉄塩はそれぞれ 37×10^{-3} , 87×10^{-3} mol/kg の吸着量を得た。

付記 本研究は繊維学会研究発表会(昭和38年春期)および染色化学討論会(昭和39年度)において発表した。

文 献

- 1) Mikhailenko; *Tekstil Prom.*, 18, 34 (1958)
- 2) Mikhailenko; *Ser. Khim. Tekhnol.*, No. 6, 113 (1959)
- 3) Mikhailenko, Butenko; *Tekstil Prom.*, No. 2, 97 (1962)
- 4) Pollard, Mc Omie, Banister, Nickless; *Analyst.* 82, 780 (1957)
- 5) 上野, 関口; 工化, 38, 341 (1935)
- 6) Vickerstaff; *Physical Chemistry of Dyeing*, 2nd ed., p 385 (1954)
- 7) 岡, 宮本; 日化, 75, 864(1954); 76, 672(1955)
- 8) Georg, Cronheim; *Ind. Eng., Analytical Ed.*, 14, 445 (1942)
Georg, Cronheim, William, Wink; *ibid.*, 14, 447 756 (1942)
- 9) Campell, Rushworth; *J. Soc. Dyers & Col.*, 78, 491 (1962)