

土炭喜酸의 性狀 및 應用에 關한 研究(第 4 報).

아조染料 製造에 關하여

韓 敬 錫·金 源 澤
漢陽大學校 工科學 高分子工學科
(1972. 5. 1 接受)

Studies on the Characteristics of Humic Acid and
its Utilizations (Part 4).

Manufacturing of Azo-dyes from Humic Acid

Kyongsuk Han and Wontaik Kim

Department of Polymer Technology, College of Engineering, Hanyang
University, Seoul, Korea

(Received May 1, 1972)

要旨 韓國產 土炭의 喜酸의 性狀(分子量, 分子式 및 示性式)과 其應用(田畝用 土壤改良劑 및 溶性磷質 肥料製造)에 關해서 이미 研究報한^{1,2,3} 바가 있으나, 喜酸의 構造를 推定하는데 있어서, 未及한 點이 있어서, 이의 補完策으로서 aromatic diazonium salt 를 coupling 시켜, phenolic-OH group 의 結合狀態를 살펴보고 各種 aromatic diazonium salt 와 喜酸 및 니트로喜酸에 依해서 얻어진 生成物들을 Azo 染料로 利用함으로써 應用策의 一環을 講究했다.

Abstract The coupling of aromatic diazonium salts with humic or nitrohumic acid, as a supplemental method of determining the structure and utilization of humic acid, were studied.

The following results were obtained.

- 1) Humic acids have many vacant o- and p-positions in their phenol kernels.
- 2) Humic acids have not so many benzene kernels in their structure units.
- 3) When coupled with aromatic diazonium salts (such as aniline, aminonaphthalene and aminoanthraquinone derivatives), various azo-dyes were obtained.

緒 論

Humic acid 가 石炭의 成因 成分 및 그 構造와 密接한 關係가 있음은 이미 널리 알려진 事實로서^{1,2} 筆者는 韓國產 土炭의 humic acid에

關해서 溶出條件 및 條件의 差異에 따른 化學的 性狀變異 humic acid의 物性 및 構造에 關하여 報告한 바 있다.

既報한 바와 같이 humic acid의 構造는 아직도 分明하지 못하다. 이의 補完策으로서 本 研究은 humic acid에 結合된 8個의 phenolic-OH

group의 結合構造를 밝히기 爲한것으로 아울러서 이 humic acid를 coupling component로 하고 各種 diazonium component를 coupling 시킴으로 各樣色相의 azo染料가 얻어질 것으로 보고 azo染料 原料로서의 用途를 살펴보았다.

精製 乾燥된 humic acid에 diazo화된 sulfanilic acid를 鹽基性下에서 coupling시키고 얻어진 生成物에 結合된 sulfanilic acid量(卽 S量)을 定量해서 -OH group의 結合狀態를 推定했으며 diazonium component로서 benzene ring, naphthalene ring, 및 anthraquinone ring 등의 各種 amino compound 들을 써서 各種 azo 染料를 만들고 이들로 cotton, nylon, vinylon, acetate, wool, staple fibre, acryl fibre, silk 및 tetoron 등을 染色할 때 얻어지는 色調 및 染色條件 등을 實驗한다음 染色物의 洗濯堅牢度 耐候性 등을 調査했다.

實 驗

試料 및 試藥

Humic acid; 全北 益山郡 黃登面産의 氣乾土炭(水分含量 約 7.03%)을 粉砕한 것을 100 mesh screen으로 걸르고 粉末土炭 30g 당 6% 鹽化水素酸 300 ml를 添加 5時間 끓인後 酸性을 나타내지 않을 때까지 水洗乾燥한 다음 alcohol-benzene 共沸混合物을 溶劑로 해서 Soxhlet extractor를 使用 solvent가 無色이 될 때까지 resin 및 wax을 抽出한다.

上記 前處理를 끝내고 乾燥시킨 土炭粉末의 約 100 倍量의 1% 水酸化나트륨 水溶液으로 90°C.에서 1時間 攪拌加熱 溶出し킨 것에 10% 鹽化水素酸을 滴加해서 humic acid를 沈澱시킨다. Humic acid 懸濁物에 물을 反覆添加해서 水洗하고 끝으로 cellophane tube 中에 넣어서 蒸溜水を 넣은 水槽中의 물에서 鹽化이온이 檢出되지 않을때 까지 數次 蒸溜水を 갈아주어서 透析을 反覆한다. cellophane tube 內容物을 減壓下 400°C.에서 乾燥시켜서 檢體 humic acid로 한다.

Nitrohumic acid; 上記 humic acid에 5 倍量의 15% HNO₃를 添加 80°C에서 2時間 攪拌시킨다. 얻어진 nitrohumic acid는 acetone 可

溶性 이므로 acetone을 使用하여 抽出精製한다.

Sulfanilic acid; E. Merck製 使用.

Benzene derivatives; Cica brand (Kanto Chemical Co.) 使用. aniline, dimethylaniline, *o*- and *p*-toluidine, *m*- and *p*-nitroaniline, *p*-chloraniline, metanilic acid, benzidin 2,2'-disulfonic acid, *p*-anisidine-*o*-sulfonic acid, *m*-phenylenediamine.

Naphthalene derivatives; Cica brand (Kanto Chemical Co.) 使用

naphthionic acid, α -naphthylamine,

γ -acid (2-amino-8-naphthol-6-sulfonic acid)

J-acid (2-amino-5-naphthol-7-sulfonic acid)

Laurent's acid(5-amino-1-naphthalene sulfonic acid)

H-acid(1-amino-8-naphthol-3,6-disulfonic acid)

Koch's acid (8-amino-1,3,6-naphthalene trisulfonic acid)

Anthraquinone derivatives; Cica brand(Kanto Chemical Co.) 使用

α -and β -aminoanthraquinone

Mixtures; aniline + γ -acid($\frac{1}{2}$) mixed component.

β -aminoanthraquinone + γ -acid($\frac{1}{2}$) mixed component.

Humic acid와 sulfanilic acid의 coupling 反應

Sulfanilic acid 4.3g(減壓下 40°C.에서 乾燥)를 濃鹽化水素酸 5 ml 中에 녹인 다음 물 5 ml를 添加해서 0°C.로 維持하고 NaNO₂를 1.8 g 물 5 ml에 녹인 水溶液을 0°C 下에서, 滴下攪拌해서 diazo 化하고 生成物을 0°C로 維持한다. 한便 humic acid 15 g를 10 倍量의 10% 水酸化나트륨 水溶液에 녹이고 氷冷下에 diazo 化物을 滴下해서 coupling시킨다.

生成物에 alcohol을 添加해서 3次 反覆沈澱시켜서 縮한다.

coupling 反應의 進行途中 適時에 一滴式을 porcelain plate 上에 滴下한 다음 그 위에 γ -acid diazo 化物을 滴加해 본다. coupling 反應이 完結되면 γ -acid의 diazo 化物과 humic acid의 coupling로 되는 violet color가 生成됨으므로

end point로 한다.

結合 Sulfanilic acid의 定量 Diazo화된 sulfanilic acid와 humic acid로 부터 얻은 生成物(azo染料)을 30°C. 에서 減壓乾燥시킨 것을檢體로 해서 Carius method로 sulfur 量을 定量한다.

各種 azo染料의 合成 Humic acid와 nitrohumic acid를 coupling component로 하고 上記試藥項에 記述된 benzene, naphthalene, anthraquinone 등의 各種 amino-derivatives를 diazonium component로 하는데 其 量을 humic acid 量에 對해서 當量의 1.1倍量 取하고 sulfanilic acid 量과 같은 條件으로 鹽基性下에서 coupling시킨다.

鹽基性浴染色試驗 被染物에 對해서 染料 4% 無水芒硝 4% soda ash 1% 式을 取해서 被染物 重量의 30倍量의 물에 녹여서 染色液을 調製한다. 이 染色液에 미리 均一하게 濕潤시켜서 脫水한 被染物을 넣고 徐徐히 加熱해서 90°C에서 60分間 染色한 後 水洗하고 60°C 以下에서 말린다.

酸性浴染色試驗 被染物에 對해서 染料 4% 無水芒硝 8% acetic acid (30%) 3% 式을 取해서 被染物 重量의 40倍量의 물에 녹여서 染色液을 調製한다. 上記 染色液에 미리 均一하게 濕潤시켜서 脫水한 被染物을 넣고 徐徐히 加熱해서 90°C. 에서 40分間 染色한 後 水洗하고 60°C 以下에서 말린다.

撥染試驗 被染物 重量의 8% 量의 tannic acid를 浴比 20倍의 水溶液으로 하고 其中에 被染物을 浸漬해서 60°C. 에서 10時間 加熱한 다음 잘 짜고 tannic acid의 2倍量의 吐瀉石을 浴比 20倍의 水溶液中에 浸漬해서 30°C. 에서 10時間 加溫 固着한 다음 充分히 水洗해서 말림으로서 被染物의 tannic acid 吐瀉石前處理로 한다.

다음에 被染物 重量(大體로 10g 基準)의 6% 量의 C.M.C.를 물 60ml에 녹이고 이 中에 30% acetic acid 1ml를 添加한다음 染料 0.3g을 녹인 것을 물로 大略 100ml로 만든다.

上記 染料를 前處理한 被染物에 말라서 60°C. 에서 乾燥시키고 40分間 steaming한 다음 물로 잘 씻은 다음 60°C 以下에서 말린다.

洗濯堅牢度試驗 K. S. K 0640(綿 麻織物의 洗

濯堅牢度 試驗方法) 및 K. S. K 0641(毛 合成纖維 絹織物의 洗濯堅牢度 試驗方法) Launder-Ometer method에 依한다.

耐候性試驗 K. S. K 0705(織物의 耐候性 試驗法) Weather-Ometer method에 依한다.

結果 및 考察

Phenolic-OH group의 結合構造 Diazo화된 sulfanilic acid를 humic acid에 coupling 시킬때는 짙은 褐色水溶液을 얻게되며 alcohol 添加로 黑褐色의 生成物을 얻는다. 이때의 反應生成物은 Table 1 과 같다.

Table 2는 coupling 生成物의 分析結果이다. (但 humic acid 中의 sulfur 含量 1.53%를 控除한 값임)

以上の 結果로 부터 Coupling 生成物의 sulfur 含量을 3.95%로 보면 原料 humic acid 1g當 coupling된 sulfanilic acid의 量은 約 0.305g가 된다.

이것은 humic acid의 phenolic-OH group에 對한 當量이 650임을 생각할때 humic acid의 phenolic-OH基 1個當 大體로 1個의 diazonium salt가 coupling 되었다는 것을 뜻한다.

即 phenolic compound의 一般의인 性質로 보아서 humic acid가 -OH基의 ortho- 或은 para-位置가 主로 많이 空位가 된 構造라는 것을 말해준다고 본다.

各種 azo染料의 合成, 染色 및 染色物의 堅牢度 耐候性 Diazonium component의 種類를

Table 1. Quantities of coupling reactants

Agents	No.	
	I	II
Sulfanilic acid	4.3 g	4.5 g
Humic acid	15.0 g	16.0 g

Table 2. Analysis of coupling products

Item	No.	
	I	II
Ash*	6.8%	6.2%
Sulfur	4.0%	3.9%

* Mainly NaCl.

benzene, naphthalene 및 anthraquinone 등의 aminoderivatives로 한것은 이들의 母核의 크기가 얻어지는 azo 染料의 色相에 미치는 影響을 보고 humic acid의 benzene核의 環構造의 發達程度를 살펴보며 아울러서 染料原料로서의 humic acid의 活用性을 살펴보자는 것이다.

Table 3은 benzene kernel을 母體로한 各種 amino 化合物들의 diazo化物을 humic acid에 coupling시킨 azo 染料 11種을 가지고 鹽基性浴, 酸性浴에 multi-fibre(cotton, nylon, vinylon, acetate, wool, staplefibre, acryl fibre, silk 및 tetoron 9種)를 染色한 다음 2% Na-soap 水溶液으로 90°C에서 1時間에 걸쳐 soaping 한 다음 물로 잘 씻은 것이다.

後處理工程 soaping은 다음 모든 Table에서 도 同一하다.

表에는 染料液의 色相과 染色物의 洗濯堅牢度와 耐候性을 K. S. 에 依한 級數記號로 表示했다.

Table 4는 naphthalene環을 母體로 한것과

(No. 1~8) anthraquinone環을 母體로 한것 (No. 9~11)의 amino 化合物들을 diazo化한것을 humic acid에 coupling시킨 azo 染料 11種으로 試驗한 것을 Table 3에서와 같이 表示했다.

Table 5는 benzene環(No. 1~5) 및 naphthalene環(No. 6~10)을 母體로한 各種 amino 化合物들의 diazo 化物을 nitrohumic acid에 coupling시킨 azo染料 10種으로 위에서와 같이 染色 및 後處理한 結果를 Table 3과 같이 表示했다.

Table 6은 benzene環을 母體로한 各種 amino 化合物들의 diazo 化物을 humic acid에 coupling시킨 azo染料 10種으로 實驗項에서 說明한바와 같이 媒染劑에 依한 前處理를 한 multifibre를 各其 染色하고 後處理한 것의 結果를 Table 3에서와 같이 表示했다.

Table 7은 naphthalene環 (No. 1~7) 및 anthraquinone環 (No. 8)을 母體로 한 各種 amino 化合物들의 diazo 化物을 humic acid에 coupling시킨 azo 染料 8種으로 Table 6에서와 같이 染色

Table 3. Multifibres dyed with azodyes prepared from diazotized benzene intermediates with Humic acids.

A; Dyed in alkaline solution and soaped with 2% Na-soap solution at 90°C for 1hour.

B; Dyed in acidic solution and soaped as above conditions.

No.	Diazo-component	Color of aq. soln	Colorfastness to		Color of multifibre *	
			Laundering	Weather	A	B
1	sulfanilic acid	Reddish brown	4 Grade	4 Grade	A, S (br) AC (y)	N (y) W. S (br)
2	Benzidine-2, 2'-disulfonic acid	Brown	3 "	3 "	W. T (y)	C. Sf (br) W. S (y)
3	p-Anisidine-o-sulfonic acid	Brownish red	3 "	3 "	N. Ac (y) V. A (br)	C. N. V. W. Sf. S (br)
4	p-Toluidine	Reddish brown	3 "	3 "	C. N. A. W. S. T (br)	N (y) W. S (br)
5	o- "	"	2 "	2 "	C. N. A (br) W (y)	N. W. S (br) A. T (y)
6	p-Chloroaniline	Brown	2 "	2 "	A. W. Sf. S (br)	N. W. S (br) A. T (y)
7	m-Phenylenediamine	Brownish red	2 "	2 "	C. N. V. A. W. Sf. S. T (br) Ac (y)	N. W. S (br)
8	Aniline	Reddish brown	2 "	2 "	A (br) N. Ac (y) V. T (b)	C. N. V. W. Sf. Ac. S (br) A. T (y)
9	Dimethylaniline	Reddish brown	2 "	2 "	N. Ac. S (y)	N. A. W. Ac. S. T (br) C. V. (br)
10	m-Nitroaniline	Brownish red	2 "	2 "	N. V. AA. S (br)	C. N. V. A. W. Ac. S. T (br)
11	p-Nitroaniline	Brown	2 "	2 "	N. V. A. Ac. S. T. (br)	N. V. A. W. Ac. S. T (br) Ac (y)

* C...Cotton, N...Nylon, V...Vinylon, A...Acetate, W...Wool, Sf...staple fibre, Ac...Acryl, S...Silk, T...Tetoron (y) yellow, (br) brown, (o) orange

[Ex] A. S (br) Acetate and silk fibres are dyed in brown.

Table 4 Multifibres dyed with azodyes prepared from diazotized naphthalene intermediates coupled with Humic acids.

A; Dyed in alkaline solution and soaped with 2% Na-soap solution at 90°C for 1 hour.

B; Dyed in acidic solution and soaped as above conditions.

No.	Diazo-component	Color of aq. soln	Colorfastness to		Color of multifibre*	
			Laundering	Weather	A	B
1	Koch's acid	Brownish red	2 Grade	2 Grade	N. W. S (br)	N. W. S (br)
2	Naphthionic acid	Dark brown	4 Grade	4 Grade	C. N. S (br) W (y)	N (y) W. Sf. S (br)
3	Laurent acid	Brownish red	3 Grade	3 Grade	N. T (r) W. S (br)	N. W. S (br)
4	α -Naphthylamine	Reddish purple	1 Grade	1 Grade	N. A. Ac. T (r) V. W. S (br)	N. A. Ac. T (r) V. W. S (br)
5	H-acid	Purple	4 Grade	4 Grade	A. W. (v)	N. A. Sf (v) W. S (gr)
6	J-acid	Reddish purple	2 Grade	2 Grade	C. A. Sf (v) W. S. (br)	C. V. Sf. S (v) N. W (br)
7	γ -acid	Purple	2 Grade	2 Grade	C. V. Sf. (v) W. S. (br)	C. V. Sf. S (v) N. W. (br)
8	Aniline + γ -acid ($\frac{1}{2}$)	Reddish purple	1 Grade	1 Grade	C. N. (br) V. S. (v) A. Ac (y)	C. V. Sf. S (v) N. W. (br)
9	α -Aminoanthraquinone	Brown	2 Grade	2 Grade	N. V. Ac. S T (br)	N. V. A. W. S. T (br)
10	β -Aminoanthraquinone	Brown	2 Grade	2 Grade	C. N. A. W. T (br)	N. A. W. S. T (br)
11	β -Aminoanthraquinone + γ -acid ($\frac{1}{2}$)	Dark brown	2 Grade	2 Grade	C (gr) S (v) Acy N. V. A. T (br)	C. Sf. S (v) W. T (br) Ac (y) A. N (r)

* C...Cotton, N...Nylon, V...Vinylon, A...Acetate, W...Wool, Sf...Staple fibre, Ac...Acryl, S...Silk, T...Tetoron, (br) brown, (y) yellow, (r) red, (v) violet, (p) pink, (gr) gray
[Ex] N. T (p) Nylon and tetoron fibres are dyed in pink.

Table 5. Multifibres dyed with azodyes prepared from diazotized Benzene and Naphthalene intermediates coupled with Nitrohumic acids.

A; Dyed in alkaline solution and soaped with 2% Na-soap solution at 90°C for 1 hour.

B; Dyed in acidic solution and soaped as above conditions.

No.	Diazo-component	Color of aq. soln	Colorfastness to		Color of multifibre*	
			Laundering	Weather	A	B
1	Metanilic acid	Yellowish brown	2 Grade	2 Grade	C. V. A. S (br) N (y)	V. S (br) N. W (y)
2	<i>m</i> -Phenylenediamine	Brown	3 Grade	3 Grade	N. V. S (br)	N. V. A. W. S (br)
3	Aniline	Brown	2 Grade	2 Grade	N (o) T (y) V. S (br)	N. V. W. S (br) A. T (y)
4	<i>m</i> -Nitroaniline	Brown	1 Grade	1 Grade	N. V. A (br) Ac, T (y)	N. V. W. S. T (br) A (o) Ac (y)
5	<i>p</i> - "	Brown	2 Grade	2 Grade	N. V. A. Ac T (br)	N. V. A. W. S. T (br) Ac. (y)
6	Naphthionic acid	Brown	3 Grade	3 Grade	V. S. (br) N (p)	N. W. S (br) V (gr) A (p)
7	H-acid	Purple	2 Grade	2 Grade	C. A. W. Sf (v) V. S (gr)	C. V. S. T (gr) N W. (v) Sf. (bl)
8	γ -acid	Purple	2 Grade	2 Grade	C. V. A. W. Sf. S (v)	C. N. V. A. W. Sf. S (v)
9	J-acid	Reddish purple	2 Grade	2 Grade	C. A. W. Sf. (v)	C. V. Sf. (v) N. A. W (br)
10	α -Naphthylamine	Reddish brown	2 Grade	2 Grade	C. A. Ac. T (p) N. V. S. (br)	N. V. W. S. T (br) A (r) Ac (p)

* C...Cotton, N...Nylon, V...Vinylon, B...Acetate, W...Wool, Sf...Staple fibre, Ac...Acryl, S...Silk, T...Tetoron, (br) brown, (r) red, (v) violet, (y) yellow, (bl) blue, (p) pink, (gr) gray, (o) orange,
[Ex] N (y) Nylon fibres are dyed in yellow,

Table 6. Mordanted multifibres dyed with azodycs prepared from diazotized Benzene intermediates coupled with Humic acids.

A; Dyed in alkaline solution and soaped with 2% Na-soap solution at 90°C, for 1hour.
B; Dyed in acidic solution and soaped as above conditions.

No.	Diazo-component	Colorfastness to		Color of multifibre *	
		Laundering	Weather	A	B
1	p-Anisidine sulfonic acid	4 Grade	4 Grade	N. S (br) A (gr)	C. N. V. A. W. Sf. S (br)
2	Benzidine-2, 2'-disulfonic acid	4 Grade	4 Grade	N. S. Sf (br) A (gr)	N. Sf (gr) V. A. S. T (br)
3	Sulfanilic acid	4 Grade	4 Grade	A. S (br) V (y)	C. N. V. W. Sf (br) S (gr)
4	p-Toluidine	3 Grade	3 Grade	C. V. Sf (v) N. W. S (br)	N. W. S (br) A. T (y)
5	Aniline	2 Grade	2 Grade	N. S (br) A (gr) V. Ac (y) T (o)	N. A. W. S. T (br)
6	p-Nitroaniline	1 Grade	1 Grade	N. V. W. S. T (br) Ac (v)	C. N. V. A. W. S. T (br)
7	m-Phenylenediamine	1 Grade	1 Grade	C. Sf (gr) N. V. W. S (br)	C. N. V. Sf. S (gs)
8	Dimethylaniline	1 Grade	1 Grade	C (o) V. W. S (br)	C. N. V. A. W. Sf. Ac. T. (br) S (y)
9	o-Toluidine	3 Grade	3 Grade	C. N. V. S (br) Ac, T (y)	C. V. Sf (gr) N. W. S (br)
10	p-Chloroaniline	3 Grade	3 Grade	N. V. A. S (br)	C. N. V. A. W. Sf. S. T (br)

* C...Cotton, N...Nylon, V...Vinylon, A...Acetate, W...Wool, Sf...Staple fibre. Ac...Acryl, S...Silk, T...Tetoron, (br) brown, (gr) gray, (y) yellow, (o) orange
(Ex) N.S (br) Nylon and Silk fibres are dyed in brown.

Table 7. Mordanted multifibres dyed with azodyes prepared from diazotized Naphthalene intermediates coupled with Humic acids.

A; Dyed in alkaline solution and soaped with 2% Na-soap solution at 90°C for 1 hour.
B; Dyed in acidic solution and soaped as above conditions.

No.	Diazo-component	Colorfastness to		Color of multifibre *	
		Laundering	Weather	A	B
1	H-acid	4 Grade	4 Grade	C. A. Sf (v) N (y)	C. V. S (gr) W. Sf (v)
2	J-acid	1 Grade	1 Grade	C. A. Sf. S (v) Ac (y)	VC. Sf (v) N. W. S (br)
3	α-Naphthylamine	1 Grade	1 Grade	C. N. W (br) A (r)	N. V. W. S (br) A. Ac. T (r)
4	Naphthionic acid	4 Grade	4 Grade	N. S. (br) A (gr)	C. V. Sf (gr) N. W. S (br)
5	Laurent acid	4 Grade	4 Grade	N (p) W (y) T (br)	C. V. Sf (gn) N. W. S (v)
6	γ-acid	2 Grade	2 Grade	C. N. V. W. Sf. S (v)	C. N. V. W. Sf. S (v)
7	Aniline + γ-acid (1/2)	2 Grade	2 Grade	C. A. Sf (y) N. V. S (br) Ac. T (y)	C. V. A. Sf (br) N. W. S (v)
8	β-Aminoanthraquinone + γ-acid (1/2)	2 Grade	2 Grade	C. N. V. A. Sf. S (br) Ac. T (y)	C. Sf (v) N. W. S (br) A. Ac. T (y)

* C...Cotton, N...Nylon, V...Vinylon, A...Acetate, W...Wool, St Staple fibre, Ac...Acryl, S...Silk, T...Tetoren. (br) brown, (v) violet, (y) yellow, (gr) gray, (r) red, (p) pink.
(Ex) N(y) Nylon fibres are dyed in yellow.

後處理한 것의 試驗結果이다.

Table 8 은 benzene 環을 母體로한 各種 amino 化合物들의 diazo 化合物을 humic acid 에 coupling

시켜서 얻은 azo 染料로 (A)欄은 原纖維 그대 로 (B)欄은 媒染前處理한 것을 捺染色 後處理한 것의 試驗結果이다.

Table 8. Multifibres printed with azodyes prepared from diazotized Benzene intermediates coupled with Humic acids.
A; Printed with acidic paste and soaped with 2% Na-soap solution at 90°C for 1 hour. (Not mordanted)
B; Printed and soaped as above. (Mordanted multifibres)

No.	Diazo-component	Colorfastness to		Color of multifibre *	
		Laundering	Weather	A	B
1	Aniline	4 Grade	4 Grade	N. C. W. S (y)	C. V. Sf. Ac (gr) N. W. S (br)
2	Dimethylaniline	3 Grade	3 Grade	C. Ac (v) N. W. S (br)	C. V. Sf. (v) N. W. S (br)
3	<i>m</i> -Nitroaniline	3 Grade	3 Grade	N. W. S (y) Ac (br)	C. V. Sf (gr) T (v) N. W. S (br)
4	<i>p</i> -Nitroaniline	3 Grade	3 Grade	N. V. W. S (br) A. Ac. T (y)	C. Sf. S (gr) N. W (br) T (y)
5	<i>o</i> -Toluidine	4 Grade	4 Grade	N. W. S (y)	C. V. Sf (gr) N. W. S (br)
6	<i>p</i> -Toluidine	4 Grade	4 Grade	W. S (br)	C. V. Sf. N. W. S. (br)
7	Sulfanilic acid	4 Grade	4 Grade	W. S (y)	C. N. V. W. Sf. S (br)
8	Benzidine-2, 2'-disulfonic acid	3 Grade	3 Grade	W. S (y) C. Sf (br)	C. N. V. W. Sf. S (br)
9	<i>p</i> -Anisidine- <i>o</i> -sulfonic acid	4 Grade	4 Grade	C. V. Sf (br) W. S (y)	C. V. W. Sf. S (br)
10	<i>p</i> -Chloroaniline	4 Grade	4 Grade	N. W. S (br)	C. V. W. Sf. S (br)
11	<i>m</i> -Phenylenediamine	3 Grade	3 Grade	W. S (br)	C. N. V. W. Sf. S (br)

* C...Cotton, N...Nylon, V...Vinylon, A...Acetate, W...Wool, Sf...Staple fibre, Ac...Acryl, S...Silk, T...Tetoron, (br) brown, (v) violet, (gr) gray, (y) yellow. (Ex) S(y) Silk fibres are dyed in yellow.

Table 9. Multifibres printed with azodyes prepared from diazotized Naphthalene and Anthraquinone intermediates Coupled with Humic acids.
A; Printed with acidic paste and soaped with 2% Na-soap solution at 90°C for 1 hour. (Not mordanted)
B; Printed and soaped as above. (Mordanted multifibres)

No.	Diazo-component	Colorfastness to		Color of multifibre *	
		Laundering	Weather	A	B
1	α -Naphthylamine	2 Grade	2 Grade	C. V. A. W. S (br) N. T (r)	V. A. W. Ac. S. T (br) C. Sf (v) N (r)
2	<i>H</i> -acid	3 Grade	3 Grade	C. W. Sf. S (v)	C. Sf (v) N. W. S (br)
3	Naphthionic acid	3 Grade	3 Grade	N. W. S (br)	C. V. Sf (gr) N. W. S (br)
4	γ -acid	2 Grade	2 Grade	C. S (gr) N. V. A. W. Ac. T (br)	N. V. A. W. Ac. S. T (br) C. Sf (v)
5	<i>J</i> -acid	3 Grade	3 Grade	W. S (v) A. N. Ac. T (p)	C. Sf (v) N. W. S (br)
6	Laurent acid	3 Grade	3 Grade	W. S (br)	C. N. W. V. Sf. S (br)
7	Koch's acid	3 Grade	3 Grade	W. S (br)	C. N. V. W. Sf. S (br)
8	α -Aminoanthraquinone	2 Grade	2 Grade	C. V. A. Sf. S. T (br) W (p)	C. N. V. W. Sf. S. T (br)
9	β -Aminoanthraquinone	3 Grade	3 Grade	W. S (br)	C. N. V. W. Sf. S (br)
10	β -Aminoanthraquinone + γ -acid ($\frac{1}{2}$)	3 Grade	3 Grade	C. Sf. (v) N. W. S (br)	C. N. V. W. Sf. S (br)
11	Aniline + γ -acid ($\frac{1}{2}$)	2 Grade	2 Grade	C. Sf (v) N (r) W. S (br)	C. V. Sf (v) N. W. S (br)

* C...Cotton, N...Nylou, V...Vinylon, A...Acetate, W...Wool, Sf...Staple fibre, Ac...Acryl, S...Silk, T...Tetoron, (br) brown, (v) violet, (r) red, (y) yellow, (gr) gray
(Ex) N(y) Nylon fibres are dyed in yellow.

Table 10. Multifibres printed with azodyes prepared from diazotized benzene and naphthalene intermediates coupled with Nitrohumic acids.
A; Printed with acidic paste and soaped with 2% Na-soap solution at 90°C for 1 hour. (Not mordanted)
B; Printed and soaped and as above. (Mordanted multifibres)

No.	Diazo-component	colorfastness to		Color of multifibre *	
		Laundering	Weather	A	B
1	Metanilic acid	3 Grade	3 Grade	C. Ac (rg) N (y) W. S (br)	N. W. Sf. S (br) C. V (gr)
2	m-Phenylenediamine	3 Grade	3 Grade	N (y) W. S (br)	C. V. Sf (gr) N. W. S (br)
3	Aniline	3 Grade	3 Grade	N. S (y) W (br)	C. V. Sf. (gr) N. W. S (br)
4	m-Nitroaniline	3 Grade	3 Grade	N. W. S (y)	C. N. V. W. Sf. S (br)
5	p-Nitroaniline	2 Grade	2 Grade	C. N. V. W (br) S (y)	C. N. V. W. Sf. S (br)
6	Naphthionic acid	4 Grade	4 Grade	C. N. W. S (br)	C. N. V. W. Sf. S (br)
7	α-Naphthylamine	2 Grade	2 Grade	C. N. V. A. W. Ac. S (br) T (p)	C. N. V. A. W. Sf. Ac. S (br) T (p)
8	J-acid	2 Grade	2 Grade	C. Sf. (v) N. W. S (br)	C. Sf (v) N. W. S (br)
9	γ-acid	2 Grade	2 Grade	C. V. Sf. S (v) N. W (br)	C. Sf (v) N. W. S (br)
10	H-Acid	3 Grade	3 Grade	C. Sf (v) N. V. W. S (br)	C. Sf (v) V (gr) N. V. W. S (br)

※ C...Cotton, N...Nylon, V...Vinylon, A...Acetate, W...Wool, Sf...Staple fibre, Ac...Acryl, S...Silk, T...Tetoron (br) brown, (gr) gray, (y) yellow, (v) violet, (p) pink.
[Ex] N (y) Nylon fibres are dyed in yellow.

Table 9는 naphthalene環 (No. 1~7 및 No. 11) 및 anthraquinone環 (No. 8~10)을 母體로한 各種 amino化合物들의 diazo化合物을 humic acid에 coupling시켜서 얻은 azo染料로 Table 8에서와 같이 原纖纖維와 媒染前處理한 것을 各其 捺染色 後處理한 것의 試驗結果이다.

Table 10은 benzene環 (No. 1~5) 및 naphthalene環 (No. 6~10)을 母體로한 各種 amino化合物들의 diazo化合物을 nitrohumic acid에 coupling시켜서 얻은 azo染料로 Table 8에서와 같이 原纖纖維와 媒染前處理한 것을 各其 捺染色 後處理한 것의 試驗結果이다.

以上の 實驗結果를 보면 diazo成分으로서 benzene環이 母體가 될때는 黃色乃至 褐色의 色調의 色素가 또한 naphthalene環이나 anthraquinone環이 母體가 되는 diazo成分일때는 褐色 赤色乃至 紫色의 色調를 가진 色素가 얻어졌다.

이것은 humic acid系의 色素가 coupling할 相對化合物의 環의 크기에 따라서 其 色調가 支配된다는 것(bathochromic effect)을 말해주는 것

으로 結局 humic acid의 母의 環構造의 發達程度가 比較的 적은 것이라는 것을 意味하는 것으로 思料된다.

얻어진 色素의 堅牢度는 若干 不足하다. nitrohumic acid를 原料로 하면 humic acid때 보다 色調는 若干 얼어지나 堅牢度는 改善된다.

媒染劑處理를 한 것과 無處理한 것의 染色結果를 보면 媒染劑處理時 色調가 灰色이 加味되는 傾向이 있으며 無處理한 것과 全然 色調가 달리 되는수도 있다(例 p-toluidine, β-aminoanthraquinone + γ-acid(1/2), α-naphthylamine 등)

媒染結果는 纖維의 媒染處理와 關係없이 一般的으로 色調가 淡色이고 鮮明하지 못하며 灰色化되는 傾向이 있다.

引用 文獻

1. R. D. Hartley; *Fuel*, 41, 5, 447 (1962).
2. Dobinson; *ibid.*, 38, 79 (1959).
3. 金源澤; *大韓化學會誌* 12, 155 (1968).
4. " ; *ibid.*, 13, 56 (1969).
5. " ; *ibid.*, 13, 62 (1969).