(昭和 33 年 9 月 30 日受理)

分散染料の研究

第 16 報 アミノアントラキノン系染料の染色性と堅牢度

東京工業大学 内 木 光

STUDIES ON DISPERSE DYES (XVI)
DYEABILITY AND FASTNESS OF AMINOANTHRAQUINONES

By Kō Naiki

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

Eighty-nine disperse dyes of aminoanthraquinone series were synthesized and their dyeability and fastness were examined. Relationship between structure and dyeability is discussed in terms of *a/o* and molecular size of dye. The *a/o* (inorganic property/organic property) is calculated by the use of Fuijita's conceptional diagram. The *a/o* is equivalent to hydrophilicity/hydrophobity. The average *a/o* value of dyes, having good dyeability on acetate, is about 1.25 and this is consistent with that of secondary cellulose acetate. It seems that the molecular size of dyes which can diffuse into cellulose acetate is less than about 13 Å in normal dyeing process. The light fastness of dyes decreases in the following order. 1-Amino-4-hydroxyanthraquinones > 1, 4-Diaminoanthraquinones > 1, 4, 5-Triamino-8-hydroxyanthraquinones > 1-Aminoanthraquinones > 1, 4, 5, 8-Tetraminoanthraquinones. An electron attractive *N*-substituent, such as β -chloroethoxycarbonyl group, increases the light fastness and an electron donating group, such as β -hydroxyethyl group, decreases the light fastness. It seems that the *a/o* ratio of dyes, having poor wash fastness, is more than 1.25, and the molecular size of the dyes is less than about 11.0 Å. (Received September 30, 1958)

緒 言

Table 1. Melting points, absorption spectra, dyeability, fastness and shade on acetate rayon

合成した純粋な化合物を用いて系統的に染色性、堅牢度を調らべ、その結果構造とこれら諸性質との関係を論じ、アミノアントラキノン系染料全般に亘る通則を見出そうと試みたがここで取上げているのが見かけの親和性、みかけの堅牢性であるので結論は一種の経験則の域をでないが、よい染料の具備すべき条件について新しい示唆を与え得たと思われる。	No.	Anthraquinone	m. p. (°C)	$\lambda_{\max}$ (m μ)	$\epsilon \times 10^{-4}$ $\epsilon_{\max}$	Dyeability	Fastness		Shade
							Light	Wash	
	1.	1-Amino-	251-2	476	0.69	good	3-4	II-3	Orange
	2.	1-Amino-2-methyl-	204	476	0.59	good	3-4	II-3	Orange
	3.	1-Amino-2-hydroxy-	271-2	499	0.90	good	3-4	II-2	Red.
	4.	1-Amino-2-methoxy-	225	476	0.72	good	6	II-3	Orange
	5.	1-Amino-2-ethoxy-	194.5	477	0.72	good	6	II-4	Orange
	6.	1-Amino-2- <i>n</i> -propoxy-	162-3	478	0.74	fair-good	6	II-4	Orange
	7.	1-Amino-2- <i>n</i> -butoxy-	141-2	479	0.75	good	6	II-4	Orange
	8.	1-Amino-2-bromo-	180-1	467	0.74	good	5	II-5	Orange
	9.	1-Amino-3-bromo-	244	468	0.67	fair-good	2	II-4	Orange
	10.	1-Amino-2-hydroxy-3-bromo-	236	524	0.59	fair-good	2	II-4	Orange
	11.	1-Amino-2-methoxy-3-bromo-	232	468	0.67	fair	3-4	II-4	Orange
	12.	1-Methylamino-	167	504	0.65	excellent	3	II-3	Red
	13.	1-Methylamino-2-methoxy-	168-9	520	0.92	fair-good	4	II-2	Red
	14.	1-Methylamino-2-ethoxy-	176-7	523	0.92	fair	3	II-4	Red
	15.	1-Methylamino-2- <i>n</i> -butoxy-	126-7	528	0.94	fair-good	3	II-4	Red
	16.	1-Ethylamino-2-hydroxy-	215 (dec.)	540	0.80	fair	1	II-2	Red
	17.	1-Ethylamino-2-methoxy-	184-5	522	0.84	fair-good	3	II-3	Red
	18.	1-Ethylamino-2-ethoxy-	165-6	528	0.90	fair	3	II-4	Red
	19.	1-Ethylamino-2- <i>n</i> -butoxy-	121-2	530	0.92	fair-good	4	II-5	Red

20.	1-Dimethylamino-2-hydroxy-	168	505	0.28	excellent	1	II-2	Red
21.	1-Dimethylamino-2-methoxy-	153-4	506	0.46	excellent	3	II-3	Red
22.	1-Dimethylamino-2-ethoxy	141-2	508	0.47	fair	4	II-4	Red
23.	1-Dimethylamino-2-n-butoxy-	118-9	510	0.47	good	4	II-4	Red
24.	1-β-Hydroxyethylamino-	172-3	503	0.71	excellent	4	II-2	Red
25.	1-β-Hydroxyethylamino-2-methyl-	141-2	497	0.83	good	3	II-4	Red
26.	1-β-Hydroxyethylamino-2-methoxy-	168-9	520	0.85	good	4	II-3	Red
27.	1-β-Chloroethoxycarbonylamino	186	410*	0.55	fair-good	4	II-3	Yellow
28.	1-β-Chloroethoxycarbonylamino-2-methyl-	173-4	378*	0.51	poor	3	II-3	Yellow
29.	1-β-Chloroethoxycarbonylamino-2-methoxy-	193-4	411*	0.42	fair	4	II-4	Yellow
30.	1-β-Chloroethoxycarbonyl-amino-2-bromo-	188-9	342* 369*	0.39 0.35	poor	4	II-5	Yellow
31.	1-Amino-4-methoxy-	186	514	0.83	excellent	1	II-1	Red
32.	1-Amino-4-methoxy-6,7-dichloro-	222-3	533	0.97	fair	3	II-3	Red
33.	1-Amino-4-hydroxy-	215-6	533 568	1.30 1.12	good	6	II-2	Red
34.	1-Amino-4-hydroxy-6,7-dichloro-	285-6	542 579	1.16 0.99	poor	4	II-4	Red
35.	1-Amino-3-bromo-4-hydroxy-	267-8	534 566	1.58 1.45	good	3	II-1	Red
36.	1-Amino-2-bromo-4-hydroxy	231-2	528 565	1.10 0.80	fair-good	6	II-4	Red
37.	1-Methylamino-4-methoxy-	161-2	542	0.88	good	4	II-2	Violet
38.	1-β-Hydroxyethylamino-4-methoxy	204-5	542	0.90	good	3	II-3	Violet
39.	1-β-Chloroethoxycarbonylamino-4-methoxy-	198-9	450*	0.64	fair	4	II-3	Yellow
40.	1-Methylamino-4-hydroxy-	171.5	555 597	1.14 1.05	fair-good	5	II-3	Violet
41.	1-Ethylamino-4-hydroxy-	147-8	555 597	1.20 1.09	fair-good	5	II-3	Violet
42.	1-n-Propylamino-4-hydroxy-	116-7	555 597	1.25 1.11	good	5	II-3	Violet
43.	1-β-Hydroxyethylamino-4-hydroxy-	136-7	555 597	1.06 0.98	excellent	5	II-3	Violet
44.	1-β-Chloroethoxycarbonylamino-4-hydroxy-	191-2	488*	0.86	fair	6	II-3	Pink
45.	1-Anilino-4-hydroxy-	160-1	556 577	1.19 1.15	fair-good	6	II-4	Violet
46.	1-p-Toluidino-4-hydroxy-	191-2	562 578	1.18 1.24	fair	6	II-5	Violet
47.	1-m-Hydroxymethylphenylamino-4-hydroxy	160-1	560 578	1.12 1.10	fair-good	6	II-4	Violet
48.	1,4-Diamino-	260-1	553 596	1.65 1.73	good	6	II-3	Violet
49.	1,4-Diamino-2-methyl-	249	550 590	1.16 1.21	good	5	II-4	Violet
50.	1,4-Diamino-2-hydroxy-	255 (dec.)	536 574	1.23 1.32	good	3	II-3	Violet
51.	1,4-Diamino-2-methoxy-	235	530 570	1.49 1.69	good	6	II-3	Red
52.	1,4-Diamino-2-ethoxy-	222-3	530 570	1.61 1.67	fair-good	6	II-3	Red
53.	1,4-Diamino-2-butoxy-	192	530 570	1.72 1.84	fair-good	5	II-3	Red
54.	1,4-Diamino-2-bromo-	234-5	562 604	1.59 1.63	fair-good	6	II-2	Violet
55.	1-Amino-4-methylamino	192-3	573 616	1.63 1.86	fair-good	5	II-2	Violet

試験方法

合成した純アミノ
アントラキノノ類¹⁾

20 mg をモノゲン粉

末(第一工業) 40 mg

と少量の水と共にメ

ノウ乳鉢でよくすり

つぶし、蒸留水 40cc

を加えて染浴とし、

アセテート(新日本

窒素、平織、厚手、

ブライト) 2.0 g を

75°C, 1hr 染色し、

後ゲンブ マルセル

(第一工業) 0.2%水

溶液で 40°C, 30 min

ソーピングし、水洗

風乾したものを被試

験布とし、日光堅牢

度²⁾、洗濯堅牢度³⁾を

調べた。染色性は関

戸式巻層試験⁴⁾で厚

さ 0.015 mm のアセ

テート膜を 60°C, 36

hr 染色した第一層濃

度(詳細は第 5 報⁵⁾参

照)が $0.2 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$

以上のものを excel-

lent, $0.1 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$

以上のものを good,

$0.05 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$ 以上の

ものを fair-good, 0.0

$\times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$ 以上の

ものを fair, それ以

下のものを poor と

して表示した。なお

色相相判断のため吸

収極大、分子吸光係

数を表示し、特記し

ないものは無水エタ

ノール、* はトルエ

ン溶液の値である。

試験結果

第 1 表のとおりで

49			報	文					205
56.	1-Amino-2-methyl-4-methylamino-	223-4	570 612	1.16 1.23	fair	3	II-3	Violet	ある。
57.	1-Amino-2-methoxy-4-methylamino-	201-2	545 585	1.50 1.70	fair-good	5	II-2	Violet	考 察
58.	1-Amino-2-bromo-4-methylamino-	194-5	584 628	1.62 1.70	fair	5	II-3	Blue	1. 構造と染色性の関係
59.	1-Amino-4-β-hydroxyethylamino-	195	573 616	1.68 1.88	good	4	II-2	Violet	分散染料でアセテート繊維を染色する場合に問題となるのは染料の水に対する溶解度、染料分子の大きさ、染料繊維間の親和力などである。
60.	1-Amino-2-methyl-4-β-hydroxyethylamino-	240-1	570 612	1.18 1.34	fair	4	II-2	Violet	う。したがって染料の親水性と疎水性のバランスが適当であること、染料分子の大きさがある限度内であること適当な塩基性基を有することなどが要求される。
61.	1-Amino-2-methoxy-4-β-hydroxyethylamino-	223-4	545 585	1.52 1.79	fair-good	4	II-2	Violet	ここで取上げた染料のうち染色性のすぐれているもの (Excellent) 7 種、よいもの (Good) 22 種について 無機性/有機性(a/o) ⁶⁾ を計算したものを第2表に示した。
62.	1-Amino-2-bromo-4-β-hydroxyethylamino-	194-5	584 628	1.64 1.72	fair	5	II-3	Blue	染色性のよいもの (Table II, A, B) (Table I Excellent, Good で示したもの) の a/o の平均は 1.25 であり、染色性の悪いもの (Table II, C の * のついたもの) (Table I に poor で示したもの) の a/o の平均は 1.35 である。
63.	1-β-Hydroxyethylamino-2-methyl-4-amino-	237-8	573 615	1.17 1.33	fair-good	4	II-3	Violet	セルロースアセテートの酢化度を 55% と仮定すると a/o は約 1.25 となり、アセテート用分散染料としては a/o が 1.25
64.	1-β-Hydroxyethylamino-2-methoxy-4-amino-	213-4	550 590	1.58 1.88	good	4	II-3	Violet	
65.	1-Amino-4-β-chloroethoxycarbonylamino-	194-5	523* 555*	0.91 0.70	fair	5	II-3	Pink	
66.	1-Amino-2-methyl-4-β-chloroethoxycarbonylamino-	226-7	522* 553*	0.85 0.67	poor	4	II-3	Pink	
67.	1-Amino-2-methoxy-4-β-chloroethoxycarbonylamino-	211	513* 546*	0.89 0.74	fair	6	II-3	Pink	
68.	1-Amino-2-methyl-4-ethoxycarbonylamino-	229- 230	527* 560*	1.03 0.80	fair	6	II-4	Pink	
69.	1-Amino-2-methoxy-4-ethoxycarbonylamino-	232	515* 547*	1.15 0.88	fair-good	6	II-4	Pink	
70.	1,4-Bismethylamino-	221	593 644	1.46 1.62	fair-good	5	II-3	Blue	
71.	1,4-Bisethylamino	208.5- 209.0	593 644	1.46 1.62	fair good	5	II-4	Blue	
72.	1,4-Bis-n-propylamino-	132.5- 3.0	593 644	1.70 1.99	fair	5	II-4	Blue	
73.	1,4-Bis-β-hydroxyethylamino	225	593 644	1.55 1.81	fair-good	4	II-3	Blue	
74.	1,4-Bis-β-chloroethoxycarbonylamino-	235-6	485*	0.79	poor	6	II-5	Brown	
75.	1,4-Bis-β-chloroethoxycarbonylamino-2-methyl-	146-7	459*	0.57	poor	6	II-4	Pink	
76.	1,4-Bis-β-chloroethoxycarbonylamino-2-methoxy-	203-4	460*	0.67	poor	6	II-4	Pink	
77.	1-β-Chloroethoxycarbonylamino-2-methyl-4-ethoxy-	163-4	466*	0.49	poor	6	II-5	Pink	
78.	1-β-Chloroethoxycarbonylamino-2-methoxy-4-ethoxycarbonylamino-	196-7	464*	0.68	poor	6	II-4	Pink	
79.	1-Ethoxycarbonylamino-2-methyl-4-β-chloroethoxycarbonylamino-	150-1	464*	0.60	poor	6	II-3	Pink	
80.	1-Ethoxycarbonylamino-2-methoxy-4-β-chloroethoxycarbonylamino-	164-5	467*	0.70	poor	6	II-4	Pink	
81.	1,8-Diamino-4,5-dimethoxy-	214-5	534	1.20	fair-good	1	II-3	Red	
82.	1,5-Diamino-4,8-dimethoxy-	224-5	540	1.20	fair-good	1	II-3	Red	
83.	1,4-Dianilino-	217-8	595 632	1.45 1.55	very poor	...	...	Green	
84.	1,4-Bis-p-toluidino-	219- 220	600 638	1.54 1.64	very- poor	...	...	Green	
85.	1,4-Bis-m-hydroxymethylphenylamino-	200-1	597 635	1.51 1.57	poor	...	...	Green	
86.	1,4,5-Triamino-8-methoxy-	214	572 614	1.53 1.41	Excellent	3	II-2	Blue	
87.	1,4,5-Triamino-8-hydroxy	301-2	602 630	1.71 1.65	Good	4	II-3	Blue	
88.	1,4,5,8-Tetramino-	331-2	598 634	1.35 1.46	Good	3	II-3	Blue	
89.	1,4,5,8-Tetrakis-β-hydroxyethylamino-	323-4	660 679	1.70 1.74	fair	3	II-4	Blue	

Table 2.

Relationship of a/o to dyeability		
A. Dyes which have excellent dyeability on acetate		
No.	Anthraquinones	a/o
1.	1-Methylamino-	0.98
2.	1- β -Hydroxyethylamino-	1.26
3.	1-Dimethylamino-2-hydroxy-	1.26
4.	1-Amino-4-methoxy-	1.08
5.	1- β -Hydroxyethylamino-4-hydroxy-	1.68
6.	1,4,5-Triamino-9-methoxy-	1.45
7.	1-Dimethylamino-2-methoxy-	0.96
B. Dyes which have good dyeability on acetate		
No.	Anthraquinones	a/o
1.	1-Amino-	1.09
2.	1,4-Diamino-2-hydroxy-	1.70
3.	1-Amino-2-bromo-	0.93
4.	1-Amino-2-hydroxy-	1.45
5.	1-Amino-2-methyl-	0.98
6.	1-Amino-4-methylamino-	1.25
7.	1-Amino-2-methoxy-	1.08
8.	1-Amino-2-ethoxy-	1.02
9.	1,4-Diamino-2-methoxy-	1.32
10.	1,4,5-Triamino-8-hydroxy-	1.81
C. Dyes which have poor or fair dyeability on acetate		
No.	Anthraquinones	a/o
1.	1-Methylamino-2-ethoxy-	0.95
2.	1-Ethylamino-2-hydroxy-	1.27
3.	1-Ethylamino-2-ethoxy	0.90
4.	1-Dimethylamino-2-ethoxy-	0.90
5.	1- β -Chloroethoxycarbonylamino-2-methyl-*	1.11
6.	1- β -Chloroethoxycarbonylamino-4-methoxy-	1.16
7.	1- β -Chloroethoxycarbonylamino-4-methoxy	1.16
8.	1- β -Chloroethoxycarbonylamino-4-hydroxy-*	1.43
9.	1-Amino-4-methoxy-6,7-dichloro	0.91
10.	1-Amino-4-hydroxy-6,7-dichloro-	1.18
11.	1-Amino-2-methyl-4-methylamino-	1.17
12.	1-Amino-2-bromo-4-methylamino-	1.06
13.	1-Amino-2-methyl-4- β -hydroxyethyl-	

amino-	1.40
14. 1-Amino-2-bromo-4- β -hydroxyethylamino-	1.27
15. 1-Amino-4- β -chloroethoxycarbonylamino-	1.48
16. 1-Amino-2-methyl-4- β -chloroethoxy-carbonylamino-*	1.23
17. 1-Amino-2-methoxy-4- β -chloroethoxy-carbonylamino-	1.34
18. 1-Amino-2-methyl-4-ethoxycarbonylamino-	1.40
19. 1-Amino-2-methoxy-4-ethoxycarbonyl-amino-	1.45
20. 1,4-Bis- β -chloroethoxycarbonylamino-*	1.36
21. 1- β -Chloroethoxycarbonylamino-2-methyl-4-ethoxycarbonylamino-*	1.40
22. 1-Ethoxycarbonylamino-2-methyl-4- β -chloroethoxycarbonylamino-*	1.40
23. 1,4-Bis- β -chloroethoxycarbonylamino-2-methyl-*	1.31
24. 1- β -Chloroethoxycarbonylamino-2-methoxy-4-ethoxycarbonylamino-*	1.44
25. 1-Ethoxycarbonylamino-2-methoxy-4- β -chloroethoxycarbonylamino-*	1.44
26. 1,4-Bis- β -chloroethoxycarbonylamino-2-methoxy-*	1.35

付近が良いと思われるが、この表から分るようになりのばらつきがあり、染色性を考える場合著しく 1.25 より偏らない限り、つぎに論ずる染料分子の大きさの方が影響が大きいと思われる。

つぎに第 1 表の染料で作図的に分子の大きさが比較的正確に算出する染料について関戸式巻層法による拡散層数²⁾(Diffusion length におきかえた)と分子の x 軸、 y 軸方向の長さ(それぞれ、 x, y とした)と $\sqrt{xy}$ を算出しその関係を第 3 表に示した。この拡散層数は拡散係数のみの因子ではないがここでは一応拡散層数の大小を拡散し易さの大小と比例するものとして論ずることとする。拡散性が分散染料として上位である拡散層数 8~10 のものの $\sqrt{xy}$ の平均値は 10.5 Å であり、拡散層数 5~7 のものの $\sqrt{xy}$ の平均値は 11.0 Å である。拡散性のわるい拡散層数 1~4 のものの $\sqrt{xy}$ の平均値は 11.9 Å であり、さらにほとんど染色しない染料の $\sqrt{xy}$ は 14.5 Å であることからアセテートの普通染色法では染料分子の大きさ ($\sqrt{xy}$) が 11.0~12.0 Å 以上になると拡散性が著しくわるくなり、染色しうる分子の大きさの限度は $\sqrt{xy}$ として 13.0~14.0 Å であろう。このことは市販アントラキノン系染料中分子の最も大きいと思われる Eastman Fast Blue GLF (TE) の $\sqrt{xy}$ が約 13 Å であることと一致する。ただし、この議論では分子の大きさとしてすべて van der Waals 半径を含め、かつアミノアントラキノン染料の厚みは一樣に約 3.7 Å と

考えたため分子の面積だけ論ずることとした。なお作図例を第1図に示した。

Fig. 1 Molecular size of 1-anilino-4-hydroxyanthraquinone

Table 3
Relationship of molecular size to diffusion rate in acetate film

No.	Anthraquinones	Difused length	Molecular size		
			$x(\text{\AA})$	$y(\text{\AA})$	$\sqrt{xy}(\text{\AA})$
1.	1-Amino-	10	8.5	11.3	9.8
2.	1-Amino-2-hydroxy-	10	8.5	13.9	11.6
3.	1,4-Diamino-2-hydroxy-	10	8.9	12.6	10.6
4.	1-Methylamino-	9	9.8	11.3	10.5
5.	1-Amino-4-hydroxy-	9	8.9	11.3	10.6
6.	1-Amino-2-methyl-	8	8.5	12.6	10.4
7.	1-Amino-4-methoxy-	8	10.2	11.3	10.7
8.	1,4-Diamino-	8	8.9	11.3	10.1
9.	1-Amino-4-methylamino-	8	10.3	11.3	10.8
10.	1-Amino-2-methoxy-	7	8.5	13.9	11.6
11.	1-Amino-2-bromo-	7	8.5	12.8	10.5
12.	1-Methylamino-2-methoxy-	7	9.8	13.9	11.7
13.	1-Methylamino-4-hydroxy-	7	10.2	11.3	10.7
14.	1,4-Diamino-2-methoxy-	7	8.9	13.9	11.3
15.	1,4-Diamino-2-bromo-	7	8.9	12.8	10.7
16.	1,4-Diamino-2-methyl-	6	8.9	12.6	10.6
17.	1-Amino-4-methoxy-6,7-dichloro-	5	10.2	12.5	11.3
18.	1-Amino-4-hydroxy-6,7-dichloro-	5	8.9	12.5	10.6
19.	1-Amino-2-methyl-4-methylamino	3	10.3	12.6	11.4
20.	1-Amino-2-methoxy-4-methylamino	3	10.3	13.9	12.0
21.	1-Amino-2-bromo-4-methylamino	3	10.3	12.8	11.5
22.	1-Anilino-4-hydroxy-	1	13.9	11.4	12.6
23.	1,4-Dianilino-	0	13.9	15.2	14.5

2. 構造と堅牢度の関係

日光堅牢度は染料の日光堅牢性のほかにその染料の退色の識別の難易が関係する⁷⁾が根本的には染料の構造と関連している。すなわちアミノアントラキノン類は究極的に光酸化をうけて分解するためアミノ基上の電子密度が高い程日光に弱く、堅牢度が低くなる。第1表の結果は染料の濃度が一定でないため、定性的な傾向しか論ぜられないが、1-アミノアントラキノン類は他の1-アミノ-4-オキシアントラキノン類、1,4-ジアミノアントラキノン類、1,4,5,8-テトラアミノアントラキノン類など吸収スペクトルの可視部に2つの吸収帯を有する染料と区別して考える必要がある^{注1)}、この後者の群では攻撃されるアミノ基の数が多ほど堅牢度が低い。

順位は 1-アミノ-4-オキシアントラキノン類 > 1,4-ジアミノアントラキノン類 > 1,4,5-トリアミノ-8-オキシアントラキノン類 > 1-アミノアントラキノン類 > 1,4,5,8-テトラアミノアントラキノン類の順となり、大略すべての染料についてN-置換基、核置換基を同じにした場合この傾向が観察できる。

アミノアントラキノンのN-置換基の影響は若干の例外はあるが電子吸引性置換基ほど堅牢度を高め電子供与性基ほど堅牢度が低下する。これはアミノ窒素原子上の電子密度が堅牢度と関係があることを裏付けている。その順序は $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} > -\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 > -\text{H} > -\text{CH}_3 > -\text{C}_2\text{H}_5 > -\text{C}_6\text{H}_7 > -\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ であり、この順に堅牢度が低下する。しかしアルキル基間の差異はほとんどない。2-置換基の影響は1-アミノアントラキノン類と1,4-ジアミノアントラキノン類の場合で異なり、これは前述の吸収スペクトルの差異と関連しているように思われる。すなわち1-アミノアントラキノンの場合は $-\text{OCH}_3 > -\text{OC}_2\text{H}_5 >$

注 1) この区別はトアミノアントラキノン類の吸収スペクトルがIなるイオン構造寄与によつて説明されるのに1-アミノ-4-オキシアントラキノン、1,4-ジアミノアントラキノン類などではIのほかIIのような同時電子転移による分子内電荷転移スペクトルを生ずることが認められ、このように電子スペクトルの著しい相違は電子状態に関係の深い日光堅牢性と密接に関係していよう (Fig. 2 参照)

Fig. 2

$-\text{OC}_4\text{H}_9>-\text{H}>-\text{Br}>-\text{CH}_3>-\text{OH}$ の順で、1,4-ジアミノアントキラノンの場合は $-\text{Br}>-\text{OCH}_3>-\text{OC}_2\text{H}_5>-\text{OC}_4\text{H}_9>-\text{H}>-\text{CH}_3>-\text{OH}$ の順に堅牢度が低くなる。したがって簡単に電子供与性基、電子吸引性基、いずれが堅牢度を向上させるかは言えないがやはり電子吸引性基の導入が少くとも1,4-ジアミノアントラキノン類の場合にのぞましいが、このような置換基の著しい深色的影響が堅牢度判定のさいの識別し易さと関係があり、低い堅牢度として示されるのであろう。

洗濯堅牢度については若干の例外を除くと a/o の値が1.25より大きくて分子の大きさが $\sqrt{xy}$ の値として11.0Å以下のものが堅牢度が悪いように思われる。

最後に種々御助言を賜った東京工大飯島俊郎氏に感謝する。

文 献

- 1) 内木；有合化，8，報 43 (1950) から 17, No.3 (1959) に至る報文参照。
- 2) 日学振染色物堅牢度試験法 (昭和 27 年 9 月制定)
- 3) *J. Soc. Dyers & Colourists.*, 64, 134(1948)
- 4) 関戸；学振染色加工，120 委員会 昭和 26 年度年次報告
- 5) 内木；有合化，12, 185 (1954)
- 6) 藤田；化学の領域 11, 719 (1957)
- 7) 小池；日学振 116 委員会昭和 26 年度年次報告

米国における品目別各繊維の消長 (I)

項 目	百 万 封 度		1957 年 1949 年 = 100	比 重 (%)	
	1949 年	1957 年		1949 年	1957 年
紳 士 着					
人 織	112.3	174.2	155	9.8	13.1
化 織	104.1	107.3	103	9.1	8.0
合 織	8.2	66.9	816	0.7	5.1
綿 花	848.1	976.3	115	74.3	73.4
羊 毛	180.6	179.1	99	15.8	13.5
計	1,141.0	1,329.6	117	100.0	100.0
婦 人 着					
人 織	324.1	324.0	100	40.7	34.8
化 織	281.3	177.8	63	35.3	19.1
合 織	42.8	146.2	342	5.4	15.7
綿 花	323.4	470.3	145	40.6	50.5
羊 毛	149.2	136.7	92	18.7	14.6
計	796.7	931.0	117	100.0	100.0
子 供 着					
人 織	26.5	40.7	154	10.6	11.6
化 織	26.3	26.2	100	10.5	7.5
合 織	0.2	14.5	7,250	0.1	4.1
綿 花	192.4	282.2	147	76.9	80.4
羊 毛	31.0	28.3	91	12.5	8.0
計	249.9	351.2	141	100.0	100.0
家庭用品					
人 織	85.5	375.3	439	8.0	24.8
化 織	80.9	302.7	374	7.5	20.0

以下 227 頁へ続く

出所：羊毛時報 1959- No. 3 (日本羊毛紡績会)