(昭和39年9月26日受理)

分散染料による染色に関する基礎的研究

第16報 アミノアントラキノン系分散染料によるセルロース・アセテート
繊維などの染色機構における α -CH...X-Dye 型水素結合の意義

繊維工業試験所 須 田 昌 男

FUNDAMENTAL STUDIES ON DYEING WITH DISPERSE DYES. (XVI) THE
SIGNIFICANCE OF α -CH...X-DYE TYPE HYDROGEN BONDING IN DYEING
OF CELLULOSE ACETATE FIBRE AND THE LIKE WITH AMINOANTHRAQU-
INONE TYPE DISPERSE DYES.

By Yoshio Suda

(The Textile Research Institute of Japanese Government, Kanagawa-ku,
Yokohama, Japan)

According to the previous papers¹⁾⁻⁷⁾ on model substances, it was concluded that α -CH...X-Dye type hydrogen bonding made an important contribution to the interaction between aminoanthraquinone type disperse dyes and cellulose acetate fiber and the like.

In the present paper, the same problem is discussed on actual dyeing data.

(1) Saturation values of this type of dyes on cellulose acetate do not contradict with the result from model substances.

Hence, it is concluded that α -CH...X-Dye type hydrogen bonding plays an important part in actual dyeing of cellulose acetate fibre, too.

(2) The correlation between saturation values on acetate and on Nylon is not regarded as nonexistence.

In view of this fact and α -CH groups in Nylon, it may be expected that the same bonding has a possibility to act a role in Nylon dyeing. But, the significance of the bonding in Nylon dyeing is far smaller than in acetate dyeing.

(3) Saturation value of anthraquinone on Terylene is nearly equal to that of 1, 4-diamino-derivative.

It may be assumed that the same bonding may make a contribution to Terylene dyeing, too.

(4) Because of the structural analogy, it is assumed that the dyeing mechanism of acrylic fibres is similar to that of acetate fibre.

A method to improve the dyeability of acrylic fibres is suggested from this assumption.

(Received September 26, 1964)

1. 緒 言

すでに詳細に報告¹⁻⁶⁾したように、アミノアントラキノン系分散染料によるセルロース・アセテート繊維の染色においては、染料をプロトン受容体とし、繊維中の α -CH を供与体とする α -CH...X-Dye 型水素結合が大きな役割をはたしているものと考えられる。また、第15報⁷⁾で検討したように、アゾベンゼン系分散染料の場合にも、この結合が寄与している可能性は大きいものと見

なすことができる。

しかし、これまでの考察は第6報¹⁾を除けば、すべてモデル物質との相互作用を中心としているので、実際の染色機構における α -CH...X-Dye 型水素結合の役割を、さらに判然とするためには、染色実験のデータについても、これがモデル物質から得られた結論と矛盾しないことを明らかにすることが望ましいものと思われる。

そこで本報においては、アミノアントラキノン系分散染料によるセルロース・アセテートの染色実験データか

ら、その染色機構において、 $\alpha\text{-CH}\cdots\text{X-Dye}$ 型水素結合が大きな意義を有することを明らかにし、さらに、ポリエステルなど 2, 3 の合成繊維の染色に際してこの結合が寄与する可能性について検討する。

2. セルロース・アセテート繊維の染色機構における $\alpha\text{-CH}\cdots\text{X-Dye}$ 型水素結合の意義

アミノアントラキノン系分散染料によるセルロース・アセテートの染色については、多くの研究がなされているが、その構造を変えて系統的に行なった実験データは、Bird ら⁸⁾、Daruwalla ら⁹⁾ によるものなど数例にとどまる。Giles は、報文¹⁰⁾「吸着に関する研究第 14 報」において、この両研究のデータを引用し、染色機構を考察しているが、その考察過程は必ずしも正確なものとは考えられないので、まず、この点について検討してみる。

Giles は、Bird らおよび Daruwalla らが用いた染料について、それぞれの水素結合能（受容性および供与性）を計算している。すなわち、受容性としては、アントラキノンのカルボニル基の O 1 個を 2¹¹⁾とし、それが分子内水素結合を形成する可能性がある場合は、その結合 1 個について 1 を減じたものを採用し、供与性としては、アミノ基の遊離水素数をとっている。その結果を彼は Table III (p. 146) として示しているが、OH 基を含まない染料 7 種のみを検討の対象にしているの、これらの染料だけを抜き出すと第 1 表のようになる。

彼はこの表から、供与性と飽和値との関係を Fig. 3. (p. 143) として示し、供与性が大なるほど飽和値が大であること、したがって、染料をプロトン供与体とし繊維を受容体とする水素結合が、染色機構において 1 つの力からとして働いていると結論している。ところで、この結合は、Marsden¹²⁾ らがフェノールのアセテートへの

吸着結果から唱えだしたものを、Vickerstaff¹³⁾ が分散染料の場合に拡張したものであるが、第 6 報に述べたような矛盾、あるいは染色媒体である水の中では、アセテート中のカルボニル基は分子間水素結合を形成しない可能性が大である¹⁴⁾ということから生ずる疑問を有し、しかも、この結合についての明確な証明は現在までのところ得られていないようである。

そこで、Giles の考察に誤りがなければ、1 つの強力な証明が得られるわけであるが、実際には、彼の示した供与性と飽和値との関係図には、次のような問題点が含まれている。

(1) アミノアントラキノン系分散染料ばかりではなく、4-ニトロアゾベンゼン系のもののデータを含めている。

(2) Daruwalla らの値と Bird らの値は、測定温度が異なり、しかも、値自体は温度差の影響からは説明できないほど大きな差を有する（これについては後で論及）にもかかわらず、両者を同じ図上に描いている。

(3) しかも、彼の Fig. 3 を写した第 1 図でわかるように、点のバラツキが非常に大きく、供与性大→飽和値大の関係は必ずしも明確ではない。

上の(1),(2)のように多くの異なった条件のものを一括して検討することは、解釈を困難にする大きな原因となるので、第 1 表の飽和値のうち、測定法が直接法であること、および染料数が多いことの 2 理由によつて、Daruwalla らのデータに着目すると、第 2 図のようになるが、この図からは遊離水素数と飽和値との間には何の関連も見いだすことができない。したがって、関連があるとして Giles が得た結論、すなわち、染料をプロトン供与体とし、繊維を受容体とする水素結合が 1 つの力として働いているということは、判然とした証明をもたないことになる。

Table I. Relation between Constitution of Aminoanthraquinone Type Disperse Dyes and their Adsorption by Secondary Cellulose Acetate.

Dye No.	Substituents					H-bonding property		Saturation Value (mmol/kg)	
	1	2	4	5	8	accepting	donating	Daruwalla et al ⁹⁾ (100°C)	Bird et al ⁸⁾ (80°C)
(1)	NHMe		NHMe			2	0	13	17.3
(2)	NH ₂					3	1	48	—
(3)	NH ₂		NH ₂	NH ₂	NH ₂	0	4	51	—
(4)	NH ₂	Me				3	1	52	42.2
(5)	NH ₂	OMe	NH ₂			2	2	67	67.5
(6)*	NH ₂		OH			2	1	71	46.1
(7)	NH ₂		NH ₂			2	2	71	50.8
(8)	NHMe					3	0	84	35.9

* Giles¹⁰⁾ did not discuss on the dye (6).

わずか 410 cal/mol にすぎない。

一方, Vickerstaff¹⁶⁾ が市販染料について求めた飽和値は, 12 種の染料のうち, 9 種が 80~125 g/kg (80°C) となつてゐる。精製染料ではないこと, 構造が不明のために g/kg の単位を mol/kg に直せない染料があることの 2 理由によつて, $(-\Delta F)$ の差の正確な値は求められないが, 分子量に大きな差がないことを前提とすると, $(-\Delta F)$ の差は最大で約 310 cal/mol とこの場合にも非常に小さくなつてゐる。

以上のように, アミノアントラキノン系分散染料によるセルローズ・アセテートの染色データの代表的な例である Bird ら⁸⁾, Daruwalla ら⁹⁾ および Vickerstaff¹⁶⁾ の求めた飽和値は, エネルギー的に考えれば, いずれの場合にも染料による値の差は非常に小さく, 測定誤差をも考慮すれば, ほとんど有意とは見なせない程度である。ところが, 対象としている染料は, アミノ基の数, 状態などが広範囲にわたつてゐるのであるから, 染料による $(-\Delta F)$ の差が非常に小さいということは, 染色機構に対してアミノ基はあまり大きな寄与をなしていないこと, あるいは直接的に結合に関与する可能性は非常に少ないことを意味している。換言すれば, 飽和値は, 染料をプロトン供与体とし, 繊維を受容体とする結合—いわゆる Vickerstaff¹⁹⁾ らによる水素結合—では説明できないことになる。

それでは, $\alpha\text{-CH}\cdots\text{X-Dye}$ 型水素結合で説明できるであろうか。

前報までに詳細に述べたように, モデル物質からの検討結果は,

(1) $\alpha\text{-CH}\cdots\text{X-Dye}$ 型水素結合が重要な寄与をなしている。

(2) ここで X はアントラキノン (A. Q.) 自体であつて, 結合の形式は $\alpha\text{-CH}\cdots\text{A. Q.}-\text{S}$ (S; 置換基) と書き直すことができる。

(3) この結合の強さは, 染料構造によつてはあまり影響を受けない。(置換基は, 一義的な役割をはたしてはいない) の 3 点を示している。

ただし, (3) に関連して, 染料をプロトン受容体とする場合でも, 供与体がフェノールのように非常に強いものの場合 (この場合には, $\alpha\text{-CH}\cdots\text{X-Dye}$ ではなく, $\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}\cdots\text{X-Dye}$) には, 染料構造による影響が若干認められるが, セルローズ・アセテートに類似しているエステル類では, 構造の影響が全く認められない。

したがつて, 結論(3)は, 実際の染色データからの飽和値をエネルギー的に考えた場合, 染料構造による差が非常に少ないという事実と, 全く一致しており, この点から考えて, 飽和値は $\alpha\text{-CH}\cdots\text{X-Dye}$ 型水素結合で説明できることになる。

また, 結論(1), (2) も飽和値のデータから積極的に証明されないにしても, なんら矛盾するものではない。(積極的な証明を得るために, モデル物質などによつて検討したのであるから, 矛盾しないというだけで十分である)

結論的にいえば, 実際の染色データも, モデル物質からの検討と何ら矛盾するところはなく, そのため, アミノアントラキノン系分散染料によるセルローズ・アセテートの染色機構としては, $\alpha\text{-CH}\cdots\text{X-Dye}$ 型水素結合 (書き直すと, $\alpha\text{-CH}\cdots\text{A. Q.}-\text{S}$ 型) が非常に大きな役割をはたしていることが明らかである。

3. 2.3. 合成繊維の染色機構における $\alpha\text{-CH}\cdots\text{X-Dye}$ 型水素結合の寄与の可能性

多くの合成繊維は分散染料によつて染色できるが, その染色機構についての明確な結論はまだ得られていない。もちろん, 染色機構については多くの研究がなされてはいるが, その大部分は, 分配律の成立などいくつかの性質がアセテートの染色の場合と類似していることから, 機構を推定しているにすぎない。そこで, ここでは, アセテートの場合には重要な役割をはたしている $\alpha\text{-CH}\cdots\text{X-Dye}$ 型水素結合が, 他の合成繊維の場合にも

Fig. 3. Relation between the saturation values of disperse dyes on cellulose acetate (A) and on nylon (N) at 85°C.

Fig. 4. Relation between the saturation values of aminoanthraquinone type dyes on cellulose acetate (A) and on nylon (N).

Fig. 5. Relation between the saturation values of azobenzene type dyes on cellulose acetate (A) and on nylon (N).

寄与している可能性があるか否かについて、簡単に検討する。

3.1 ナイロンの染色における可能性

Vickerstaff¹⁶⁾ は、22 種の分散染料の飽和値をナイロンおよびアセテートについて求め、両繊維での飽和値の比が染料構造によってあまり大きな影響を受けないとして、両繊維の染色機構は類似のものであると述べている。Giles¹⁰⁾ も同じデータを引用し、第 3 図 (彼の Fig. 6) のように、両繊維の飽和値の間には密接な相関関係が認められるとして、Vickerstaff の考えを支持している。しかし、そのデータは、アミノアントラキノン系 12

種、アゾベンゼン系 10 種を一括したものであり、しかもこの両系が全く同じ機構に属するという明白な根拠は何もないので、両者を分離して図示すると第 4 図および第 5 図となる。

両図のうち、第 4 図のアミノアントラキノン系では、両軸間の相関関係は必ずしも明らかではなく、ほかに明白な根拠がない現状において、この図だけから両繊維の染色機構が類似していると結論するのは、速断の感を免れないものと思われる。また、この図において、アセテートの飽和値は、若干の例外を除けば、ほぼ 10 付近に集中しているのに対し、ナイロンではかなり広範囲に分布しているということも、両繊維の染色における類似性はそれほど顕著なものではないことを示唆している。

ナイロンは、アミド基の C=O によって活性化された α -CH を有すること、および、前述の類似性が絶無とはいえないことから考えると、 α -CH...X-Dye 型水素結合がナイロンの場合にも寄与している可能性はあるが、その程度はアセテートの場合よりも著しく小さいものといわねばならない。

一方、第 5 図のアゾベンゼン系の場合には、かなりバラツキがあるとはいえ、両軸間にはほぼ直線関係が成立しているので、この系の染料では、ナイロンもアセテートと類似の染色機構を有すると見なしてさしつかえない。しかし、この系の染料に関しては、アセテートの場合にも α -CH...X-Dye 型水素結合の寄与の可能性があることが明らかになっている (第 15 報⁷⁾) だけで、その程度は不明であるので、ナイロンの場合にも可能性がある、ということ以上の積極的な結論は得られない。なお、この系のものについては、本報の目的ではないので詳細は省略する。

3.2 テリレンの染色における可能性

テリレンの染色機構に関しては、たとえば Glenz ら¹⁷⁾ は、染料をプロトン供与体とし、繊維を受容体とする水素結合が主であるとし、Remington ら¹⁸⁾ は、双極子力および分散力が支配的であると考えている。しかし、前者については、彼らが用いた染料のうち、数種のものは遊離水素を含まないにもかかわらず、含んでいるものとほとんど同程度にテリレンに染色するという矛盾があるし、また、後者は単なる推定の域を出ないという欠点がある。これに対し、Giles¹⁹⁾ は、テリレン中のベンゼン核のために、分散力が非常に大きな役割をはたしているが、同時に染料をプロトン受容体とする水素結合も寄与していると主張している。

誘電率法、屈折率法²⁰⁾によると、テリレンのモデルであるエチレングリコール・ジベンゾエート (A) とジメ

チル・テレフタレート (B) とは、それぞれ C=O によつて活性化された水素 (●印) が、ピリジン、アゾベンゼンなどのプロトン受容体と水素結合を形成する、という事実から考えると、テリレンの染色においても染料をプロトン受容体とし、繊維を供与体とするいわゆる α -CH...X-Dye 型水素結合が寄与する可能性は強いものと一応見なせるが、実際に染料構造をかえた染色データを検討しないで断定的な結論を出すのはやや危険であるといわねばならない。

このようなデータは、Glenz ら¹⁷⁾ および Hendrix²¹⁾ によつて示されているが、アセテートについての Bird ら⁸⁾ および Daruwalla ら⁹⁾ のデータと共通の染料はほとんど用いられていないので、ナイロンの場合のようなアセテートとの類似性の有無からの検討は不可能である。ただ、Hendrix²¹⁾ のデータによると、98°C で 1.4-ジアミノアントラキノンのテリレンに対する飽和値が 42.0 mmol/kg であるのに対し、アントラキノン自体でも 36.5 mmol/kg となつていて、前者における 2 個のアミノ基は、飽和値にはほとんど影響を与えていない。ということは、染色機構にはアントラキノン自体が大きな役割をはたしていることを意味している。

アントラキノン自体が関与する結合力として考えられるのは、分散力およびアントラキノンをプロトン受容体とする水素結合であるから、前述の 2 種のモデル物質からの検討結果をも勘案すると、アミノアントラキノン系染料によるテリレンの染色においては、分散力と共存して、染料をプロトン受容体とする、いわゆる α -CH...X-Dye 型水素結合がかなり寄与している可能性があるものと考えられる。

3.3 アクリル系繊維における可能性

アクリル系繊維に対して、分散染料は非常に均染性がよいため、その淡～中色の染色に広く用いられているが、これに関する研究は極めて少なく、とくに、定量的なデータはほとんど見あたらない状態である。したがって、その染色機構に関しても Feichtmayr ら²²⁾ が双極子力説を主張している程度であつて、しかもその説も、①染料がアミノ基などの極性基をもつていて、②これがアクリル系繊維に対して有極性溶媒と似た挙動をする、の 2 点からの推定にすぎず、なんら明確な根拠をもつてはいないということから、染色機構は明らかにはされていないと考えざるを得ない。

そこで、ここでは、アミノアントラキノン系分散染料によつてアクリル系繊維を染色する際に、染色機構に α -CH...X-Dye 型水素結合が寄与する可能性について、アクリル系繊維あるいはそのモデル物質の性状から簡単に検討する。

アクリル系繊維はいずれも C≡N 基を含んでいるが、CN 基は一般に、エステル中の C=O 基と同様に α -位にある炭素に付いている水素を活性化させ、プロトンとして放出しやすくする。

このことは古くから知られていることではあるが、たとえば、CN 基の α -水素は酸としての性質を示す²³⁾という事実、アセトニトリルは、プロトン受容体であるピリジンとの間に²⁴⁾、各種のニトリル類の α -水素はアミンの窒素との間に²⁵⁾、いずれも α -CH...N 型の水素結合を形成するという点などによつて十分に裏付けられている。

このように、CN 基がその α -水素をプロトン供与体としやすいのに対し、アミノアントラキノン系分散染料は受容体となるのであるから、CN 基を多く含んでいるアクリル系繊維の染色においても、アセテートの場合と同じ機構、すなわち、染料をプロトン受容体とし、繊維を供与体とする α -CH...X-Dye 型水素結合が寄与している可能性は大きいものと考えられる。

CN 基だけに注目しても、以上のように可能性があるが、実際のアクリル系繊維には各種の共重合成分を含んでいる場合が多いのでその影響を考えてみる。

たとえば、アクリラン、エクスランなどは共重合成分の 1 つとして酢酸ビニール²⁶⁾を用いており、しかもこれは繊維中の非晶部分に多く存在する²⁷⁾。酢酸ビニールは、アセテートと同様に C=O 基およびそれに対する α -CH を有し、しかもそれが染料の入りやすい非晶部分に多いのであるから、この点からも α -CH...X-Dye 型水素結合の可能性は大きいと見なせる。

すなわち、結論的には、アクリル系繊維の場合には、CN 基だけでなく、 α -CH...X-Dye 型水素結合の可能性は大きく、共重合成分中の C=O 基を考えれば、その可能性はさらに大きくなるということが出来る。

このように可能性があるにもかかわらず、アミノアントラキノン系分散染料によるアクリル系繊維の染色においては、セルロース・アセテートの場合ほど濃厚な染色物が得られないのはなぜであろうか。

その最大の理由は、アクリル系繊維の分子間力が、アセテートの場合よりも著しく強いことにある。アクリル系繊維の分子間力は、X線回折²⁸⁾、溶解性²⁹⁾およびモデル物質からの検討³⁰⁾などでよく知られているように、

Ⅰの形式の α -CHとN との間の水素結合に基づくものであつて、この結合を切らない限りは、染料の吸着は抑制されるはずである。

このことは程度の差はあるにしても、染料の種類に関係なくいえることであつて、吉田ら³⁰⁾はこの点に着目し、アクリル系繊維を陰イオン染料で染色する新しい方法を提案している。

それは、繊維の分子間力を切るために、ジアミン類で処理してⅠをⅡに変え、Ⅲを経てⅣの形で染色せさるというものであるが、この方法から、アミノアントラキノン系分散染料の場合にも貴重な示唆が得られる。

すなわち、アクリル系繊維の分子間水素結合を切り、しかも繊維のプロトン供与性を害さないような処理を施すことである。この場合の処理剤について、常識的に推定される範囲で考えてみると、大別して2種にわかれる。

(1) かなり強いプロトン供与性をもつもの(フェノール類など): この場合には、処理剤はCN基のNと結合するため、 α -CHにはあまり大きな影響はなく、 α -CH $\cdots$ X-Dye型水素結合の形成を妨げることはない。

(2) かなり強いプロトン受容性をもつもの(C=O基などを含むもの): この場合には、処理剤は α -CHのHと結合し、 α -CH $\cdots$ X-Dye型水素結合の形成を不可能にする。この欠点をなくすためには、処理剤自体が染料とこの結合をするようなものを選ぶことが必要になる。この種の処理剤のモデルとしては、たとえば、 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2(\text{COOCH}_3)_2$ などがあげられるが、これらを用いれば、繊維中の α -CHが封鎖されても処理剤自体の α -CHのため、 α -CH $\cdots$ X-Dye型水素結合は十分に形成され得るものと思われる。

ここに述べた方法は、もちろん単なる示唆であつて実際にどのような処理剤を選ぶべきかについては、今後実験に基づいて明らかにするつもりである。

4. 総 括

モデル物質などからの検討によると、アミノアントラ

キノン系分散染料によるセルローズ・アセテートの染色機構としては、 α -CH $\cdots$ X-Dye型水素結合が大きな役割をはたしている。本報では、実際の染色データについてこれを明らかにするとともに、他の合成繊維での、この結合の寄与の可能性について考察した。

すなわち

(1) この系の染料によるセルローズ・アセテートの染色データの代表的な例であるBirdら⁸⁾, Daruwallaら⁹⁾およびVickerstaff¹⁶⁾の求めた飽和値は、モデル物質からの結論となら矛盾しない。したがつて、セルローズ・アセテートに対する染色機構としては、 α -CH $\cdots$ X-Dye型水素結合が非常に大きな役割をはたしていることが明らかである。

(2) ナイロンの飽和値とアセテートの飽和値との相関は、従来考えられていたほど密接なものではない。しかし、これが絶無とはいえないこと、およびナイロンも α -CHを含んでいることから考えると、ナイロンの染色においても、 α -CH $\cdots$ X-Dye型水素結合が寄与する可能性はあるが、その程度はアセテートの場合よりも著しく小さいものと見なすべきである。

(3) テリレンについては、染色データが少ないので断定的なことはいえないが、A. Q. 自体とその1,4-ジアミノ置換体の飽和値に大きな差がないこと、およびモデル物質との相互作用から、前述の結合がかなり寄与している可能性がある。

(4) アクリル系繊維は、アセテート繊維との構造上の類似性から、後者と類似の機構が推定できる。このことを前提として、アクリル系繊維の染色性改善法が示唆される。

文 献

- 1) 須田昌男; 織学誌, 19, 143 (1963)
- 2) 須田, 宇治川; 同誌, 19, 563 (1963)
- 3) 須田, 宇治川; 同誌, 20, 176 (1964)
- 4) 須田, 宇治川; 同誌, 20, 619 (1964)
- 5) 須田昌男; 同誌, 20, 731 (1964)
- 6) 須田, 宇治川; 同誌, 20, 791 (1964)
- 7) 須田, 宇治川; 同誌, 21, 164 (1965)
- 8) C. L. Bird, P. Harris; *J. Soc. Dyer Col.*, 73, 199 (1957)
- 9) E. H. Daruwalla, V. R. Limaya; *ibid.*, 74, 464 (1958)
- 10) C. H. Giles; *Text. Res. J.*, 31, 141 (1961)
- 11) D. S. E. Campbell, C. H. Giles et al.; *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1631 (1959)
- 12) R. J. B. Marsden, A. R. Urquhart; *J. Text. Inst.*, 33, T 105 (1942)
- 13) T. Vickerstaff; *The Physical Chemistry of Dyeing*, 2nd ed., Oliver and Boyd, Chap., 10 (1954)
- 14) M. M. Allingham, C. H. Giles et al.; *Discuss.*

- Faraday Soc.*, 16, 92 (1954)
- 15) C. L. Bird ; *J. Soc. Dyer Col.*, 70, 68 (1954)
- 16) T. Vickerstoff ; loc cit. 13) Chap., 13
- 17) O. Glenz, W. Beckmann, W. Bunder ; *J. Soc. Dyer Col.*, 75, 141 (1959)
- 18) W. R. Remington, H. E. Schroeder ; *Text. Res. J.*, 27, 177 (1957)
- 19) C. H. Giles ; *Discuss. Faraday Soc.*, 16, 245 (1954)
- 20) F. M. Arshid, C. H. Giles et al. ; *J. Chem. Soc.*, 1272 (1956)
- 21) H. Hendrix ; *Mell. Textilber.*, 42, 432 (1961)
- 22) F. Feichtmayr, A. Würz ; *J. Soc. Dyer Col.*, 77 626 (1961)
- 23) たとえば
A. Würz ; *Mell. Textilber.*, 36, 466 (1955)
- 24) D. S. E. Campbell, D. Catchcart, C. H. Giles ; *J. Soc. Dyer Col.*, 73, 546 (1957)
- 25) 小田良平, 吉田善一, 大沢映二 ; 工化誌, 63, 1556 (1960)
- 26) 三宅昭久 ; 工化誌, 62, 1449 (1959)
- 27) 雨天正靖 ; 私信
- 28) たとえば
R. C. Houty ; *Textil. Res. J.*, 20, 786 (1950)
- 29) W. Kern ; *J. Prakt. Chem.*, 160, 281 (1942)
Chem. Abst., 37, 5371 (1943)
- 30) 吉田善一, 大沢映二, 小田良平 ; 工化誌, 63, 1553 (1960)
-