染 色

須 田 昌 男

1. は じ め に

染色の最近5年間の進歩というのが与えられたテーマであるが、内容が極めて多岐、多彩にわたるため、かぎられた紙面ですべてを紹介することは至難に近い。本誌や染色工業に毎年すぐれたレビューが発表されているし、染色理論の動向については森田の総説¹⁾を参照していただくこととし、ここでは最近とくに注目されている技術を中心として稿を進めたい。

さて、省力化、ファッション産業化、公害、省資源など、ここ数年来の流行語であらわされるニーズに対応して、染色分野においても、迅速染色法、マルチカラー染色法、転写捺染法、溶媒（溶剤）染色法、気泡染色法などさまざまな技術の開発や発展がみられるが、なかでも世界的に最も関心を集めてきたのは、用排水対策、高生産性、高付加価値など多くのニーズにこたえられる将来技術として期待されている溶媒染色法である。

2. 溶 媒 染 色

2.1 非連続染色

現在、溶媒染色の対象とされているのは、酸性染料、金属錯塩染料、カチオン染料などいわゆる解離性染料による羊毛、ナイロン、ポリアクリル繊維の染色と分散染料による化繊の染色であり、木綿などセルロース繊維についてはポリエステル（PET）との混紡を除けば、目下のところ多くを期待できないとの見方が強い。

解離性染料はもともと解離が主要な役割を果す染料で、溶媒染色でもこの機構をとうとうとすれば、何らかの形で水もしくはそれに近い極性溶媒の関与が必要である。主として検討されているのは、水、パークレン、活性剤の混合系として、染浴に水を少量添加する方法であって、2種の活性剤と水を加えるICI法、カチオン活性剤で乳化したW/OエマルジョンによるBayer法をはじめ^{2)~4)}、多量の活性剤を添加する可溶化法⁵⁾、根本⁶⁾らによる二相法など、いくつかの方式が知られている。また最近で

は、染色温度で水と密度が等しくなるように、パークレンに適当な炭化水素を添加したサスペンションで染色する方法も提案されている⁷⁾。広範な染色系に適用でき、溶媒回収も容易といわれる。これらの方式での水の添加量については多くの論議があるが、一般に染料の溶解性と解離性、染色工程における活量、繊維物性への影響などから決定される。

さて、水を添加する系では、高溶解性の染料を要することや公害未然防止の点で疑問が残るなど、いくつかの理由により水を用いないものの開発も進められている。

そのひとつがパークレンなどと極性有機溶媒との混合系によるもので、パークレン—ジメチルホルムアミド系⁸⁾のほか、最近ではSTX法が注目されている⁹⁾。パークレンに染料溶解能の大きい低沸点溶媒を混合し、昇温過程でこの第2成分を蒸発除去して染料溶解度を徐々に低下させ、染着量をあげようとするもので、染料と繊維の各種組合せに利用できるとされている。

第2の方策はパークレンに乳化剤を加えた系に染料を溶解させるもので⁸⁾、Ciba-GeigyやBayerの例が知られているが、多量の乳化剤を要するところに実用上の難点がある。

このほか、疎水性のコンプレックスとして染料を溶媒可溶型に変える試みが古くから知られている¹⁰⁾。酸性染料と脂肪族アミン、カチオン染料と脂肪酸の2つの組み合わせがあり、それぞれナイロン、アクリルを染められるが濃色を得るのはかなり困難のようである。

なお、最近の染色技術全般にわたって発展の著しい反応性染料は、有機溶媒中では加水分解を起し難いため、溶媒染色に適すると考える向きが多く、木綿やナイロンを対象とした試みが伝えられてはいるが、具体的な報告には乏しい。羊毛やナイロンをジェチルフタレートで前処理したのち染色して高染着率を得る方法¹¹⁾だけを紹介しておく。

分散染料による染色では、溶媒系でも染着平衡が分配律にしたがっており、高染着率を得るには分配係数を大きくするか、浴比を小さくする必要がある。既存の染料では溶媒系に対して分配係数が小さ過ぎるために起る問題で、この解決策として新染料の開発に重点をおく立場（Ciba-Geigy, Sandoz, Bayer, Hoechst など）と媒体組成への配慮をより重視する立場（BASF, ICIな

Annual Review of Dyeing.

YOSHIO SUDA

Research Institute for Polymers and Textiles.

工業技術院 繊維高分子材料研究所（工博）

ど)がある¹³⁾。浴比を小さくする方式や装置としては、ビーム染色、チーズ染色、回転ドラム染色などによるものが提案されている¹³⁾が、その詳細は省略する。

媒体の選択についてEltz^{14) 15)}は、パークレンを主溶媒としたときの可能性を均一系(単独溶媒系、溶解促進剤併用系)と不均一系(Depot法、分散法、エマルジョン法)とに分類している。ここで均一系は、溶媒回収や染色速度にメリットがあるとされ、溶解性の大きすぎる欠点は小浴比化で解決できると考えられている。一方、不均一系では、フィルターを通して溶解染料のみを染浴に送りながら染色するDepot法が短時間染色に適さないとの批判がある反面、分散法での浴の安定性や分散性、エマルジョン法での高染着率などは大きな利点とされている。

新溶媒開発の試みもあるが、現実には媒体組成で注目されているのはパークレンに少量の水を添加する系であって、Gerbertの報告¹⁶⁾がよく知られている。たとえばPalanil Blue 3REを用いてトレビラを染色する場合に、パークレンに水や各種有機溶媒を添加して染着量を求めた結果によると、有機溶媒があまり目立った効果を示さないのに対し、水は1~10% owf、濃度として1~10g/l程度の添加で染着量を4倍以上にも増大している。このGerbertの報告以後、拡散係数や飽和値をも増大させること、最適水量は染料によって異なること、など、水の効果についてはさまざまな講演がなされている。水が一種のキャリアー的な作用をすると考えられているほかは明らかでない面も多いが、このような系は実用的にも理論的にも最も興味深いものの一つである。

なお分散染料によるナイロンの染色も、考え方はPETとほぼ同じであるが、解離性染料による方法の技術開発が比較的容易なため、研究、実用化ともに遅れていることをつけ加えておきたい。

2.2 連続染色

溶媒系での連続染色も原理的には水系の場合と同じと見なして差支えなく、連続浸染法¹⁵⁾も知られているが、ほとんどが染液パッド→予備乾燥(溶媒回収)→染料固着の方式をとっている。溶媒をどのような状態でどの段階で用いるかにより多くの技術にわかれ、パッド浴の調製だけでも溶液法、エマルジョン法、分散法の3種に大別できる⁸⁾。

溶液法は、パークレンなど塩素化炭化水素の単独系かこれにヘキサメチルリン酸トリアミドなどの溶解促進剤を加えた混合系で染料の完全溶解をはかるものであるが、単独系では溶解性が不十分ことが多いし、混合系では溶媒回収や繊維物性に問題が起りやすい。つぎのエマルジョン法は、少量の水と乳化剤を添加してW/O型エマ

ルジョンとする方法で、乳化剤の種類や混合割合の異なるいくつかの例が知られている。第3の分散法では水系の場合と類似した形式をとり、染料をパークレン中に微分散させる。有機溶媒では、一般に電気二重層による安定化作用に乏しいため安定な分散液が得にくい、Sandozの開発した特殊タイプの染料は特殊化合物の添加でこの難点を克服していると伝えられる。

これらパークレンを主成分とするパッド浴は、パッド操作の作業性、カラーイールド、均染性などにすぐれる反面、付与後の溶媒回収操作でマイグレーションを起すという欠点もある。エチルセルロースなどの添加や低沸点極性溶媒の利用などでマイグレーションを防止する方法も検討されているが、根本的な解決は装置や操作条件でなすべきとの考えもある¹⁷⁾。

連続染色における染料の固着法には、高温空気や接触加熱による乾熱法、過熱水蒸気法のほか有機溶媒の飽和もしくは過熱蒸気によるもの、これらの組合せ法などがある^{8) 18) 19)}。

このうちBöwe C-1600, 1800などの方式として知られる乾熱法は、水系のサーモゾル染色法をそのまま応用したもので、固着率が大きく、鮮明な染色物を得られるなど利点が多い。過熱水蒸気法も水系技術の利用であるが、繊維の風合いや発色性に特色があるとされている。

飽和溶媒蒸気固着法はトリアセートを対象とした古くからのVapocol法の応用であって、パークレン蒸気では121℃までの加熱ができることに注目する向きもあるが、最近では過熱溶媒蒸気による方法の発展が著しい。Dowが研究を続けSandozがSolvofix法¹⁹⁾として実用化を急いでいるもので、他の固着法よりも低温での処理が可能のため、加工糸織物のように高温を避けたい場合に適しているが、カーペットの連続染色に重点をおくものもある²⁰⁾。

これらはいずれもPETを主な対象とする技術で、これ以外の繊維の連続染色についての情報^{21) 22)}は少ないが、過熱水蒸気固着法が適するとの説のある反面、Ciba-Geigy, Sandozなどではナイロン、ポリアクリル繊維とともに乾熱固着法に主力をおいていると伝えられているし、溶媒蒸気固着法で目的が達せられるとの報告²³⁾もある。

2.3 溶媒回収

溶媒回収は生産コストに直接に影響する問題なので、この面での研究²⁴⁾もあるが、作業環境の維持や二次公害の防止などの点で回収技術がとくに重視されている^{25) 26)}。

現在の回収技術は大別すると3種になる。そのひとつは比較的低沸点の溶媒に適する蒸熱法で、繊維内などにある溶媒に水蒸気を吹きつけ、いわゆる水蒸気蒸溜の原

理でこれを系外に出したのち、冷却して液化、水と溶媒とを分離する。活性炭吸着法が第2の方式で、空气中に混在する溶媒もしくは加熱により繊維から蒸発させた溶媒を活性炭で吸着する。活性炭からの溶媒の分離には蒸熱法を利用する。少量の溶媒の残存するおそれはあるが原理的に最も簡単なのは、溶媒蒸気相回収法（蒸溜法）であって、一般には、装置の下部から溶媒蒸気を発生させ上部布出口で冷却器を通して液化、回収する。これらいずれの方法においても、回収操作と同時に繊維が溶媒蒸気で高温処理される利点が認められる。

3. たん白質繊維の染色

羊毛の染色技術については、連続染色法、低温染色法および反応性染料の広範な利用が目立つ。

連続染色は原理的にはバッド・スチーム法によっており、コアソルベート剤⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾や濃厚尿素の利用^{(28)~(31)}でスキッター現象やサンドイッチ効果などを克服したため急速に普及してきた。染料、添加剤の種類と濃度で固着条件が大きく異なることには注意しなければならない⁽³²⁾。装置⁽³³⁾、PETとの混紡布の連続染色⁽³⁴⁾やサーモフィックス法の利用⁽³⁵⁾、75%ギ酸溶液を用いる新技術⁽³⁶⁾など、この分野の報告は極めて多彩であるし、トップやスライバの連続染色の現状を対象としたすぐれた総説⁽³⁷⁾も知られている。

羊毛の布染めでは、半連続染色法ともいうべきバッド・バッチ法、とくに、IWSの開発したコールド・バッチ法に関心が集まっている^{(31)(38)~(45)}。繊維を損傷することなく鮮明かつ均一な堅ろう染色を可能としたが、酸性染料、金属錯塩染料のほか、反応性染料を用いると長所を最大限に発揮できる。バッド浴に300 g/l程度の濃厚尿素を添加するのが特色であるが、固着助剤を併用することもできるし、酢酸による弱酸性条件のかわりにアンモニア性とすることもある⁽³⁸⁾。尿素を用いるこの方法のほかにコアソルベート剤をバッド浴に添加する方式⁽⁴⁶⁾も知られているし、マングルや水洗効果などの染色工学的検討⁽³⁹⁾、捺染への応用⁽⁴⁰⁾、固着時間の大巾短縮を目的としたマイクロウェーブの利用⁽⁴⁷⁾など、興味深い報告が多い。

各種染料による低温染色法の研究開発も活発である^{(48)~(52)}。1956年頃のベンジルアルコールを含む水中からの染色にはじまり、有機溶媒と特殊助剤を併用するIrgasolvent法⁽⁵³⁾をへて発展してきたもので、添加助剤によって染色を促進する点で連続染色法と共通しており、処方的にも似たものが多い。いずれも羊毛の膨潤と染料の解集合を営む添加物を用いており、ベンジルアルコール分散法、濃厚尿素法、濃厚ギ酸法、ギ酸-イソプロパノール併用法などをはじめとして、膨潤剤（ギ酸、チオグリコール

酸、尿素、酸性亜硫酸ナトリウム、カ性ソーダ）と解集合剤（尿素、DMF、メタノール、*n*-、イソプロパノール）のさまざまな組み合わせがある。

反応性染料による染色は、鮮明かつ堅ろうという要望にこたえるものとして、モノクロロ・トリアジン型、ビニル・スルホン型の適用とHostalan染料⁽⁵³⁾、Verofix染料⁽⁴⁴⁾など新染料の開発で著しく広がってきた^{(38)(54)~(60)}。原理⁽⁶¹⁾、反応性と安定性⁽⁶⁰⁾、浴処方⁽⁵⁹⁾、染料^{(57)~(59)(62)}、バッド・バッチ法への適用⁽³¹⁾⁽⁵⁹⁾など、さまざまな観点からの検討が加えられているが、要は尿素や活性剤などの助剤、pH、温度での配慮と、スキッター染め、チッピー染めの防止策につくる。連続法の進歩が目覚ましいことについてはすでに一部触れたとおりである。

なお、塩素化処理と処理羊毛の染色、防縮加工羊毛や混紡品の染色、顔料利用、黄褐変の防止、均染化などの研究も続けられているが、すべて省略する。

絹に対する研究は羊毛に比較すればはるかに少なく、しかも、メタノールでエステル化して酸性染料染色性を向上させる試み⁽⁶³⁾を除けば、ほとんどが国内での報告とみられる。そこで、塩基性、酸性、直接、クロム、反応性など各染料による染色についての総説⁽⁶⁴⁾を紹介するにとどめる。

4. セルロース繊維の染色

バット染料と反応性染料の研究成果や技術的進歩に著しいものがある。

バット染料の還元にはハイドロサルファイトやロンガリットが慣用されてきたが、これを改良しようとする試みは新還元剤の開発を含めてかなり多い。新還元剤、NaBH₄⁽⁶⁵⁾⁽⁶⁶⁾は還元電位は大きい、単独では還元力が不十分なのでハイドロサルファイトとの併用もしくは金属塩などの触媒を添加することが望ましい。二酸化チオ尿素は⁽⁶⁷⁾、強い還元力をもつので高温での染色に有利であるが、ホルマリンを添加して還元速度を調節しなければならないこともある。ハイドロサルファイトの還元力をもとにする改良法としては、ハイドロ硫化ナトリウム併用法⁽⁶⁸⁾、亜鉛末-酸性亜硫酸ナトリウム法⁽⁶⁹⁾のほか、Aminogen Hなどの酸化防止剤を併用するバッド・スチーム法⁽⁷⁰⁾、亜硫酸塩とNaBH₄による2段階法⁽⁷¹⁾などが提案されている。

可溶性バット染料によるものとしては、アルカリ金属亜硫酸塩を含む染料浴で前処理したのち、乾燥、高温加熱する方法やポリグリコール含有バッド浴を用いる連続染色法などの特許がある⁽⁷²⁾。

ニットの堅ろう染色にはバット染料がとくに注目されており、バット染料、Primasol FP、Trilon Bなど

からなる浴で染色したのち、過酸化水素、SorominFBを添加して処理する方法も推奨されている⁷⁸⁾。ピグメント・パッド、アルカリ・パッド、蒸熱処理からなる連続染色も可能である。

なお、連続染色法の中ではパッド・スチーム法が圧倒的に多いが、PETとの混紡ではサーモゾル法もよく検討されている。

反応性染料に関するものは極めて多岐にわたっている。

連続法^{74)~77)}では、直接性が小さく拡散係数の大きい染料を用いることが望ましいが、パッド浴組成やパッド条件、固着方式とそのときの条件なども重要な因子となっている。これら相互の関係が、テンター、高温蒸熱、ホットフルーなどさまざまな固着方式や装置について明らかにされている。

新らしく市販されたLevafix E-A染料の特色の紹介⁷⁸⁾、第3級アミン触媒や多官能性橋かけ剤⁷⁹⁾の併用もしくはイオン化性放射線照射⁸⁰⁾、接触電解⁸¹⁾による固着性改善の試み、などもみられるし、酸性染料とジメチレン尿素との同時加工⁸²⁾、金属錯塩染料とトリアジン誘導体との併用⁸³⁾で反応性染料に匹敵する効果が得られるとの報告もある。

混紡品のバッチ染色法としては、ナイロン混紡に対する反応性染料⁸⁴⁾、PET混紡に対する分散染料とバット染料⁸⁵⁾もしくは反応性染料による1浴2段階法が推奨されている。連続染色⁸⁶⁾の主な対象はPET混紡であるが、サーモゾル法、パッド・スチーム法のほか、さまざまな固着方式の検討が進んでいる。PET混紡用に開発された単一混合染料Dybln⁸⁷⁾は、その実態に明らかでない点はあるが、混紡染色の分野で最も関心を集めているものといえよう。

5. 合成繊維の染色

5.1 ポリアミド繊維

この繊維の染色技術が基本的には完成に近づいているためか、恒温染色と多色染色を除いては若干の改良に類するものが多い。

恒温染色法^{88)~90)}は酸性染料や金属錯塩染料による新染色方法として注目されているもので、いくつかの提案のうち、アニオン活性剤Lissapol Dとカチオン活性剤Dispersol CWLを用いる方法が、相容性、均染性、染色速度、染浴組成、処理条件などあらゆる観点から最もよく研究されている。

多色染色では、カーペット用に始まったスペース染色⁹⁰⁾に続いて、最近では、Sandospace Rなどの防染剤処理⁹¹⁾のほか、ポリクロマチック法⁹²⁾など機械的方式によるものや、いわゆる異染色性繊維を組合せ一浴で多色効果

を得る方法^{93)~96)}が注目されている。とくに異染色性繊維は非常にコントラストのある異色染めが容易なため、改質、組合せ、染料の選択、染色条件など、多岐にわたる発表がみられる。

このほか、急激に普及してきた反応性染料では、均染性と堅ろう性⁹⁶⁾、1段階バッチ染色法⁹⁷⁾、パッド・スチームやサーモゾルなどの連続染色⁹⁸⁾などに関する多くの報告があるし、アニオン染料染色における均染剤の選択と効果⁹⁹⁾、染料の相容性¹⁰⁰⁾、トリコットやカーベットの染色法^{101)~102)}なども散見される。

5.2 ポリエステル繊維

染浴処方や染色条件の選択で均染化をはかろうとする研究^{102)~104)}も続いているが、迅速染色法や加工糸の染色がクローズアップされている。

迅速染色法¹⁰⁵⁾は、短時間内に均染を得ることを目的としたものでさまざまな試みがあるが、いずれも高温染色法にキャリアーを併用しており、染料、キャリアー、分散剤などの選択と組合せが重要な因子となっている。

加工糸では染めむら(Barre-effect)に関するものが多く、その定量化¹⁰⁶⁾、製造工程との関係¹⁰⁷⁾、前処理や染料の均染性からみた分類¹⁰⁸⁾、後処理法や新加工法^{109)~110)}染料の選択と染色処方¹¹¹⁾などがある。高温パッケージ¹¹²⁾、高温ビーム¹¹³⁾、サーモフィックス¹¹⁴⁾など各種の染色法での実際を説明したものもある。加工糸染色の理論と実際の全般にわたるElitzの総説¹¹⁵⁾は、大変参考になるものと思われる。

このほか、高温染色におけるオリゴマーの発生¹¹⁶⁾とその防止¹¹⁷⁾、キャリアー染色でのキャリアーの選択¹¹⁸⁾と残留キャリアーの除去¹¹⁹⁾、多色染色¹²⁰⁾なども、程度の差はあれかなり話題となった。染色方式としては高温パッケージ¹²¹⁾、高温ウインス¹²²⁾、ロープ状ジェット¹²³⁾などバッチ染色も検討されているが、サーモゾル法の発展や高温高圧蒸熱法もしくは高温常圧(過熱)蒸熱法の将来性が注目される。これらの連続法の詳細は、Urbanikら¹²⁴⁾、丹羽¹²⁵⁾の総説にゆずることとする。

5.3 アクリル繊維

カチオン染料染色で常に問題となる緩染は温度制御と緩染剤とで得られるが、その効果や条件についての研究は相変らず続いている^{126)~127)}。

染料の相容性をあらわすものとして、拡散速度、親和力などから算出したZ値、K値などがよく知られてきたが、新しい混合指数¹²⁸⁾や個々の繊維の染色性を示す換算係数U¹²⁹⁾も提案されているし、相容性と飽和値とを対象としたSDCの試験法¹³⁰⁾も発表されている。

染色技術面では恒温染色法ないしは迅速染色法^{128)~131)}が専ら関心を集めている。温度制御と緩染剤制御とを併

用して、高生産性と均染化とをはかるのが普通である。BASFのDefitherm法もこの方式をとっているが、Defithermol TRを温度調節剤として用い、必要な場合にのみこれを緩染剤として添加する改良法が注目される。Ciba-GeigyのITW法やその改良法、Reterder Aによる迅速法をはじめとして、内外各社の方法がありそれぞれ多数の発表がみられる。

このほか、パッケージ、チーズ、マフなどによるアクリル加工糸の染色^{134)~136)}や異染色繊維の染色¹³⁷⁾もかなり目立つ。

6. そ の 他

紙面の関係から、最近の研究や進歩のごく一部に限定して紹介したが、このほかにも広範な分野にわたる多彩な報告が認められる。

各種改質繊維、ポリノジック、Quianaなど比較的新しい繊維もさまざまな立場から取り上げられているし、アセテート(ジ、トリ)、ポリプロピレン、ポリビニールアルコールなど既存繊維に関する報告も続いている。

染色方式では全般的に連続法とその装置の発展が著しいが、従来嫌われていた気泡を積極的に利用した気泡染色法(Sancowad法)¹³⁸⁾¹³⁹⁾が革新的な技術として注目されているほか、Rototherm法やFluid-o-therm法についての発表や遠心力を利用する試みも知られている。

染色機では、ニットやカーペットの需要増大に対応してこれを対象とするものが目立つが、とくにジェットないしは液流染色機と多色カーペット染色機に関するものが活発に展開されている。

高エネルギーイオン化放射やマイクロウェーブをエネルギー源とする工夫や、工程と色彩の管理、装置の自動化、計装化などへのコンピュータ導入も、最近5年間の大きな特色である。

なお、捺染関係では、転写捺染とくに乾式転写捺染が驚異的な発展を遂げているが、これについては西田らの総説¹⁴⁰⁾を参考にいただきたい。

文 献

- 森田; 繊維誌, **29**, P-55(1973)
- D. Hildebrand et al; *Mell. Textilber.*, **53**, 569 (1972)
- J. Mecheels; *Textilveredlung*, **4**, 749(1969)
- R. Menold; *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **250**, 711(1972)
- 鶴岡; 染色研究, **16**, 31(1972)
- 根本; 日本毛整理協会報告(1970-9)
- S. Rosenbaum; *Text. Res. J.*, **42**, 238(1972)
- E. Brunschweiler; *Textilveredlung*, **5**, 757(1970)
- Anon; *Mod. Textile*, **1003**, 527(1971)
- W. Langmann; *Mell. Textilber.*, **53**, 565(1972)
- Clemson Univ., *Amer. Dyestuff Repr.*, **84**, No. 23, 31(1970)
- 高沢; 繊維加工, **24**, 22(1971)
- W. Furness et al; *J. Soc. Dyers Colour.*, **87**, 405 (1971)
- H. U. Eltz; *Mell. Textilber.*, **53**, 307(1972)
- Idem; *Textilveredlung*, **7**, 519(1972)
- K. Gerbert; *Mell. Textilber.*, **52**, 710(1971)
- H. Gerber; *ibid.*, **53**, 335(1972)
- H. R. Byland et al; *Textilveredlung*, **5**, 191(1970)
- M. Capponi et al; *ibid.*, **6**, 3(1971)
- G. R. Southey; *Amer. Dyestuff Repr.*, **59**, No. 1, 23 (1970)
- J. Moreau et al; *Textilveredlung*, **7**, 211(1972)
- M. Capponi et al; *Textile Chem. Color.*, **3**, 266 (1971)
- E. A. Duffy et al; *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1539 (1972)
- K. K. Beutel et al; *Textilveredlung*, **6**, 367(1971)
- W. R. Berlinghof; *Textile Chem. Color.*, **2**, 291(1970)
- J. H. Sieber; *Mell. Textilber.*, **52**, 221(1971)
- I. B. Angliss et al; *J. Soc. Dyers Colour.*, **84**, 622 (1968)
- Idem; *Text. Manuf.*, **94**, 111(1968)
- H. Niederer et al; *Textilveredlung*, **3**, 337(1968)
- K. R. F. Cockett et al; *J. Soc. Dyers Colour.*, **85**, 461(1969)
- D. M. Lewis et al; *ibid.*, **84**, 501(1968)
- たとえば D. M. Lewis et al; *ibid.*, **84**, 101(1968)
- たとえば J. Cegarra; *ibid.*, **86**, 26(1970)
- D. R. Lemin et al; *ibid.*, **87**, 257(1971)
- H. Helling; *Textilveredlung*, **5**, 270(1970)
- B. W. Wilson; *J. Soc. Dyers Colour.*, **86**, 122(1970)
- G. Steidei; *Deut. Textiltech.*, **21**, 749(1971)
- I. B. Angliss; *Amer. Dyestuff Repr.*, **58**, No. 14, 21 (1969)
- J. D. B. Gibson et al; *J. Soc. Dyers Colour.*, **86**, 298, 352(1970)
- R. S. Asquith et al; *ibid.*, **87**, 181(1971)
- D. M. Lewis et al; *Textilveredlung*, **6**, 87(1971)
- Idem; *Text. J. Australia*, **47**, No. 2, 24(1972)
- C. Soiron et al; *Textilveredlung*, **7**, 24(1972)
- R. Netherwood; *J. Soc. Dyers Colour.*, **88**, 408(1972)
- D. M. Lewis et al; *J. Soc. Dyers Colour.*, **88**, 327 (1972)
- H. Abel et al; *Textil Praxis*, **22**, 809(1967)
- M. J. Delaney et al; *J. Soc. Dyers Colour.*, **88**, 55 (1972)
- R. S. Asquith et al; *ibid.*, **86**, 393(1970)
- Idem; *ibid.*, **87**, 334(1971)
- Idem; *Textile Chem. Color.*, **3**, 99(1971)
- B. C. M. Dorset; *Text. Manuf.*, **97**, 330(1971)
- W. Beal et al; *J. Soc. Dyers Colour.*, **87**, 329(1971)
- H. U. Eltz; *Textilveredlung*, **7**, 297(1972)
- D. Hildebrand et al; *Textil Praxis*, **26**, 499, 557 (1971)

- 55) W. Mosimann ; *Textile Chem. Color.*, **1**, No.13, 27 (1969)
- 56) H. Baumann ; *Textilveredlung*, **5**, 506(1970)
- 57) K.H.Röstermund et al ; *Textil Praxis*, **25**, 755 (1970)
- 58) F. Osterloh ; *ibid.*, **26**, 164(1971)
- 59) S. Sehadri et al ; *Text. Res. J.*, **40**, 1106, 1111(1970)
- 60) H.K.Rouette et al ; *ibid.*, **41**, 518(1971)
- 61) H. Zollinger ; *Textilveredlung*, **6**, 57(1971)
- 62) J. R.Christoe et al ; *J. Soc. Dyers Colour*, **86**, 210 (1970)
- 63) V.A. Shenai et al ; *Text. Res. J.*, **41**, 359(1971)
- 64) P. S. Patro ; *Text. Dyer Printer*, **5**, No.3, 37(1971)
- 65) G. P. Nair et al ; *Text. Res. J.*, **40**, 303(1970)
- 66) U. Baumgarte ; *Mell. Textilber.*, **51**, 1332(1970)
- 67) Y. S. Shmukler et al ; *Tekstil. Prom.*, **13**, No.2, 50 (1971)
- 68) V. Balasubramanian et al ; *Colourage*, **17**, No.13, 31(1970)
- 69) Anon ; *ibid.*, **16**, No.9, 96(1969)
- 70) J. N. Etters ; *Textile Chem. Color.*, **4**, No.3, 83 (1972)
- 71) ギルバート ; 特公昭45-5068
- 72) サンド ; 特公昭45-34797, 特公昭47-21912
- 73) S. Weigold ; *Textil Praxis*, **26**, 632(1971)
- 74) A. E. Hudson ; *International Dyer*, **142**, 512(1969)
- 75) P. Eltzer ; *Textilveredlung*, **5**, 412(1970)
- 76) D. Hildebrand ; *Textil Praxis*, **26**, 431(1971)
- 77) E. Ungermann ; *Textil Praxis*, **27**, 374, 424(1972)
- 78) P. Eltzer ; *Mell. Textilber.*, **53**, 333(1972)
- 79) M. Kamel et al ; *Amer. Dyestuff Repr.*, **60**, No.3,33, No.4, 44(1971)
- 80) チバ・ガイギー ; 特公昭47-46036
- 81) アグリバット ; 特公昭47-46037
- 82) B. V. Zamenta et al ; *Tekhnol. Tekstil. Prom.*, No.3, 62(1969)
- 83) M. A. Chekalin et al ; *ibid.*, No.9, 40(1968)
- 84) M. Vescia et al ; *Textil Praxis*, **26**, 686(1971)
- 85) H. Hirning et al ; *ibid.*, **25**, 676(1970) など
- 86) G. Herrmann ; *Textilveredlung*, **6**, 206(1971)
- 87) Anon ; *Amer. Dyestuff Repr.*, **60**, No.3, 25(1971) など
- 88) J. A. Hughes et al ; *J. Soc. Dyers Colour*, **87**, 463 (1971)
- 89) S. Bleckburn et al ; *ibid.*, **87**, 473(1971)
- 90) H. Egli et al ; *Textile Chem. Color.*, **3**, 31(1971)
- 91) J. Frauenknecht et al ; *Textilveredlung*, **5**, 912 (1970)
- 92) G. R. Stetson ; *Textile Chem. Color.*, **2**, 325(1970)
- 93) I. Strelecky ; *Textilveredlung*, **5**, 89(1970), **6**, 13 (1971) など
- 94) B. C. M. Dorset ; *Text. Manuf.*, **96**, 280(1970)
- 95) R. K. Narker et al ; *Text. Dyer Printer*, **4**, No.6, 65, No.8, 73(1970) など
- 96) Idem ; *ibid.*, **5**, No.4, 41(1971)
- 97) L. A. Korzin et al ; *Tekstil. Prom.*, **13**, No.4, 60 (1971)
- 98) H. Gerber et al ; *J. Soc. Dyers Colour*, **87**, 458 (1971)
- 99) T. L. Dowson ; *Text. Manuf.*, **99**, 30(1972)
- 100) W. Beckmann et al ; *J. Soc. Dyers Colour*, **88**, 354 (1972)
- 101) M. Perrig ; *Mell. Textilber.*, **52**, 101(1971)
- 102) W. McDowell et al ; *ibid.*, **52**, 716(1971)
- 103) A. Murray et al ; *J. Soc. Dyers Colour*, **87**, 173 (1971)
- 104) J. Carbonell et al ; *Textilveredlung*, **7**, 472(1972)
- 105) たとえば J. K. Skelly ; *ibid.*, **8**, 102(1973)
- 106) W. Beckmann et al ; *Mell. Textilber.*, **51**, 316(1970)
- 107) S. Wiegold ; *Chemiefasern*, **20**, 273(1970)
- 108) U. Keuser et al ; *Teintex*, **36**, 141(1971)
- 109) H. Röhser ; *Textil Praxis*, **26**, 245, 307, 358(1971)
- 110) F. C. Marsh ; *Amer. Dyestuff Repr.*, **61**, No.10, 50 (1972)
- 111) E. Kloss ; *Canad. Text. J.*, **88**, 77(1971)
- 112) W. Kunze ; *Chemiefasern*, **20**, 398(1970)
- 113) H. Koch ; *Mell. Textilber.*, **52**, 323(1971)
- 114) P. Richter ; *Textil Praxis*, **26**, 690(1971)
- 115) H. U. Eltz ; *Textilveredlung*, **6**, 195(1971)
- 116) G. Valk et al ; *Mell. Textilber.*, **51**, 504(1970)
- 117) H. H. Latham et al ; *Amer. Dyestuff Repr.*, **61**, No. 7, 31(1972)
- 118) M. X. Lejeune ; *Teintex*, **35**, 741(1970)
- 119) L. Las et al ; *Chemiefasern*, **21**, 209(1971)
- 120) W. Wygand ; *Textile Chem. Color.*, **3**, 95(1971)
- 121) Anon ; *Text. World.*, **120**, No.4, 112(1970)
- 122) W. E. Gilliam ; *Textile Chem. Color.*, **2**, 21(1970)
- 123) Anon ; *Text. J. Australia*, **45**, No.1, 12(1970)
- 124) A. Urbanik et al ; *Textilveredlung*, **7**, 440(1972)
- 125) 丹羽 ; 染色工業, **19**, 153(1971)
- 126) G. Puhlman ; *Deut. Textiltech.*, **21**, 577(1971)
- 127) C. L. Zimmerman et al ; *Textile Chem. Color.*, **4**, 150 (1972)
- 128) J. A. Koller ; *Mell. Textilber.*, **51**, 693(1970)
- 129) P. Vonhöne ; *ibid.*, **53**, 192(1972)
- 130) D. G. Evans et al ; *J. Soc. Dyers Colour*, **87**, 60 (1971)
- 131) C. Schork ; *Mell. Textilber.*, **51**, 435(1970)
- 132) H. Stern et al ; *Textilveredlung*, **5**, 551(1970)
- 133) A. L. Cate ; *Textile Chem. Color.*, **3**, 115(1971)
- 134) H. J. Burns et al ; *Textil Praxis*, **26**, 751(1971)
- 135) R. Graeub et al ; *Mell. Textilber.*, **52**, 326(1971)
- 136) P. Senner ; *Textilveredlung*, **7**, 507(1972)
- 137) R. K. Narkar et al ; *Text. Dyer Printer*, **4**, No.10, 51(1971)
- 138) G. H. Lister et al ; *Textilveredlung*, **6**, 708(1971)
- 139) Idem ; *J. Soc. Dyers Colour*, **88**, 9(1972)
- 140) 西田, 峯川 ; 織学誌, **29**, P-55(1973)

(昭和49年1月8日受理)