界面活性物質合成の最近の進歩

小 田 良 平*

Recent Development on the Synthesis of Surface Active Compounds

Ryōhei ODA

Professor Emeritus, Kyoto University

1 は じ め に

界面活性剤は親水性原子団と疎水性原子団とが化学的に結合していて、その両原子団の間に HLB と呼ばれる一定のバランスのとれているものである。そして両原子団が高級アルコールのスルファートやアルキルベンゼンスルホン酸のように直接結合しているものと、何かの結合員手を介して結合しているものとがある。この結合員手にはいろいろの二官能性化合物があり、これを $X-R-Y$ ($X=Y$ または $X \rightleftharpoons Y$) で示すと X, Y は共に反応性基であり、その一方 (X) で親水性原子団と結合し、他方 (Y) で疎水性原子団と化学結合しているものである。界面活性剤を合成洗剤のような普通一般の用途に供するような場合には両原子団の直接結合したもので充分であり、製造法も手数がかかり、また結合員手の価格がかなり高つくようなものは不適當である。結合員手を介した間接結合の界面活性剤は特殊な性能を有し、従って特別な用途にのみ供して価値の現れるようなものに限って実質的な意味があることになる。例えば連結員手として TDI を用い、その一つのイソシアナート基にペフルオロアルキル基を、もう一つのイソシアナート基を親水性原子団で一時的にブロックしておいて、使用時にそのブロック基がはずれてセルロースと化学結合して、綿布に防汚加工を施すような特殊用途に供して初めてその意味が出てくるものである。

界面活性剤の新種のものという、その成り立ち、すなわち親水性原子団と疎水性原子団の直接又は間接の化学結合により成り立つということと、その両原子団にそう多くの種類があるわけではないので、そのあらゆる組み合わせを考えても、もう新規な界面活性剤は考えられないと見てよい。しかしながら今後の一つの問題点は最近の「機能性高分子化合物」の分野で開拓されているように機能性原子団の結合した界面活性剤の開発と、そし

てそれらを特殊な用途に供するというような点にあるであろう。次に紹介するクラウンエーテルという特殊機能を親水性基に持つ界面活性剤もその一例であるし、また、実用にはまだ遠い感があるが、吸着膜に紫外線が照射されると共存する水が水素と酸素に解離されるような特殊機能を持つ界面活性剤の開発である¹⁾。また、古くから知られ実用に供されている殺菌消毒性のある逆性セッケンもその一例であろうし、あるいはカチオン界面活性剤のミセルの集合した親水性原子団（特にイミダゾール環を持つ）で強力な酵素作用を呈するような界面活性剤もその一例と見ることができる²⁾。

桑村³⁾ が最近の CID で報告した新しい表面活性剤の研究報告を詳しく紹介しているが、この報告は世界の最近の界面活性剤の合成の傾向を知る上に大いに参考となるものである。

また、Schmolka (BASF Wyandotte 社)⁴⁾ がすでに Pluronic という商品名で古くから知られている次の四種の非イオン界面活性剤についての総説を述べている。エチレンオキシドを EO で、プロピレンオキシドを PO で示して四種のブロックポリマー型の界面活性剤を示すと次のようである。

ただしこのステップでは $PO > EO$

ただしこのステップでは $EO > PO$

(a) は古くから知られている Pluronic であり、あわ立ち性の少ない非イオン界面活性剤としてすでにかなり広く応用されているものであるが Schmolka はこの種の界面活性剤が無毒で無味である特性のために医療薬品の乳化剤として用いて良いことを多くの例で示している。

* 京都大学名誉教授（自宅、京都市左京区岩倉三宅町 204-4）

(b) の界面活性剤は逆プルロニックと呼ばれている親水性の $-(EO)_a-$ が分子の中央に、疎水性の $-(PO)_b$ が両末端に位する型のものであるが、この逆プルロニックが果たしてどのような特性を持ちどのような用途に向くものかということは Schmolka もなら触れていないし、今後の一つの検討問題であると思われる。Ilg 及び Römpp⁹⁾ は逆プルロニックに類似の次の界面活性剤が、ポリエステル繊維を分散染料で染するときの染のりの中

(BO は 1,2-ブチレンオキシド)

にこの種の界面活性剤を添加すると分散染料の繊維への固着速度が増大し、しかも均染効果が達せられることを示している。このような性質とこの種の界面活性剤との化学構造との間には確かになんらかの関係があるはずで、その点を説明する必要があるように考えられる。Schmolka は上述の (c), (d) の界面活性剤についての特性をほとんど述べていないが、これらはむしろポリウレタンのグリコール成分として用いられる分野が広いと思われる。また (d) のものは作動油や、頭髮用化粧品としての用途もかなりあるものである。

上述の Igl~Römpp の報告の中に 1,2-ブチレンオキシド⁶⁾ の付加重合体が疎水性原子団に用いられているが、このエポキシドは、ブチレンのエポキシ化で得られるものであり、今後さらに界面活性剤の疎水性部分の構成成分として活用すべきものの一つであろう。1,2-ブチレンオキシドと同様に ϵ -カプロラクトン⁷⁾ の開環ポリマーや、アルコール、グリコールへの付加重合物もポリウレタンの分野ですでに多くの例が開発されているので、界面活性剤の分野でも疎水性原子団の成分として活用すべきものであろう。そしてこの種の新しい疎水性成分を導入することによってどのような特性のある界面活性剤が得られるか確かに一つの興味のある問題である。

2 相間移動触媒の HLB について

第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩及びクラウンエーテルが相間移動触媒として合成化学の分野で広く活用されるようになってきた。そして、相間移動触媒の作用機構から見て、これらの相間移動触媒においても界面活性剤と同じように適度の HLB のバランスのとれているものがよい触媒となることが考えられるが、可溶性の第四級塩についてはすでに以前からこのことが多くの例で立証されている。クラウンエーテル及び不溶性の三相系相間移動触媒の場合も同じくその構成が HLB のバランスのとれているものが触媒作用が良いということが実験的に立証されてきたので、その例を次に示すことにする。

界面活性剤の親水性原子団にクラウンエーテルの用い

られている例はまだ無いと思われるが、クラウンエーテルがカチオンをクリプテートとして包んでしまう特性のために、アメリカの洗剤界でよく研究されているカルシウムセッケン分散剤として適度の長さのアルキル基の化学結合して界面活性剤としての HLB のバランスのとれたクラウンエーテルが好適の一種と考えられる。これも界面活性剤の分野における一つの検討問題であろう。

2.1 長鎖アルキル基のあるクラウンエーテルの合成とその相間移動触媒作用⁸⁾

クラウンエーテルを相間移動触媒として用いる場合、水溶液相から例えば [クラウンエーテル-K]⁺(MnO₄⁻) を有機相によくトランスポートするためにクラウンエーテルの親油性が大きいた

うことが一つの重要な因子である。次のクラウンエーテルは、例えば **1** は親油性大でよい相間移動触媒である。逆に 18-クラウン-6 は親油性小で相間移動触媒能力は極めて小である。相間移動触媒として親油性を高めるために、Cinquini は長鎖アルキル基を持つ次のクラウンエーテルを合成した。

合成法

α -オレフィン

$\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ と反応、次に LiAlH_4 で $-\text{NHCO}-$ を $-\text{NHCH}_2-$ に還元

→ **3a**

また **3c** に $n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}\text{COCl}$ を反応させ $n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO-N}$ となし、これを B_2H_6 で還元して **3b** とする。

以上の各段階の収率 (%) は次のようである。

5a (87), **6c** (89), **6b** (68), **6a** (59), **7c** (90),
7b (87), **7a** (85), **2a** (33), **2b** (35), **2c** (41),
14 (95), **3b** (94), **13** (67), **3a** (89)

ただし、**14** は **3c** に $2n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}\text{COCl}$ に反応させ、
ジアミドにしたもの、**13** は **8** → ジアミド (**13**) $\xrightarrow{\text{LiAlH}_4}$ **3a**
の中間体である。

次に以上のクラウンエーテルをいくつかの相間移動触媒
に用いた反応例を示すと次のようである。ただし、従
来すぐれた相間移動触媒であることが認められている
11, **12** も比較のため合わせ

て示す。
5-tetradecyl-4, 7, 13, 16, 21,
24-hexaoxa-1, 10-diazabicyclo
clo [8, 8, 8]-hexacosane

(i) $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br} + \text{KI} \rightarrow n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{I}$

触媒(モル当量%)	温度(℃)	時間(h)	収率(%)
2a (1)	60	5	98
2b (1)	60	3	90
2c (1)	60	5(24)	71(91)
3a (1)	60	5(24)	50(93)
3b (1)	60	5	60
3c (1)	60	5	Tr.
2b (5)	60	0.8	100
2c (5)	60	1.5	97
3a (5)	60	2	89
3b (5)	60	2	89
1 (5)	80	3	100
12 (5)	60	0.2	100
11 (5)	60	1.0	93

(ii) $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br} + \text{KCN} \rightarrow n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{CN}$

触媒(モル当量%)	温度(℃)	時間(h)	収率(%)
2a (1)	80	4	91
2c (1)	80	4(20)	76(100)
3b (1)	80	20	85
1 (1)	80	4	97

(iii) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-COCH}_3 + n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$
→ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH-COCH}_3$
 C_4H_9

触媒(モル当量%)	温度(℃)	時間(h)	収率(%)
1 (5)	80	1.5	93
2b (5)	20	0.3	90
3b (5)	20	0.5	100
12 (5)	20	0.75	94
11 (5)	20	2.5	90

(iv) $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{-C(=O)-CH}_3 + \text{NaBH}_4$

触媒(モル当量%)	温度(℃)	時間(h)	収率(%)
1 (5)	80	1.5	92
2b (5)	20	2	90
3b (5)	20	2	63
12 (5)	20	4	90
11 (5)	20	6	78

(iv) のときのみベンゼンを溶媒に用いる。他の場合は
溶剤なし。KI, KCN は 5 倍当量用い、飽和水溶液とし
て用いる。

(iii) の反応は $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ を 1.2 倍 mol 用い、別に
50% aq. NaOH を使用。

(iv) の NaBH_4 は 1.5 mol 使用。

相間移動触媒としてよい順は

2a ~ **2b** ~ **2c** > **3a** > **3b** > **9** > **3c**

長鎖アルキル基のない **9**, **3c** は悪い。

2.2 三相系触媒 (triphasic catalyst)

可溶性の第四級アンモニウム塩及びホスホニウム塩、
又はクラウンエーテルの相間移動触媒作用について多く
の研究がなされてきているが、これに対し不溶性の固体
の相間移動触媒に関する研究がいくつか発表されてい
る。これは次の図に示すように有機相と水相の中間に固
体の触媒相が位置を占め、水相のアニオンをこの固体触
媒が有機相にトランスポートして有機相でよく $\text{S}_{\text{N}}2$ 型
反応が起こるようになる機構の触媒作用である。従って

これを三相系触媒と呼んでいるのであ
って、この触媒は 1~2% のジビニルベン
ゼンで橋かけされたポリスチレンを母体
とし、そのベンゼン環に触媒機能を営む
第四級アンモニウム塩基の結合した塩基性イオン交換樹
脂である。例えば次の化学反応が100%の収率で起こり、
固体触媒が無いと全く起こらない。

$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ (0.289 mmol)
+ トルエン (1~2 ml) } 有機相

(0.06 g)

固体触媒

ベンゼン環の 10% が第四級
アンモニウム塩となってい
るもの

NaCN (12.2~24.5 mmol)
水 (1~2 ml) } 水相

110℃, 6~7 h

そしてこの反応の速度は $[n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}]$ 及び [触媒量]

に比例し $[\text{NaCN}]$ については無関係であるが, Reagen⁹⁾ は上述の反応について第四級アンモニウム塩を構成しているアルキル基と $k_m = k_{\text{obsd}}/(\text{第四級アンモニウム塩基のモル量})$ の関係ならびにポリスチレンのベンゼン環の第四級アンモニウム塩基による置換率との関係を求め, 次の結果を得ている。

$\text{--CH}_2\text{N(R)}_2$ の種類 R'	% subst.	$k_m \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{--CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ $n\text{-C}_4\text{H}_9$	10	2.2
"	1	1.9
"	21	2.2
母体が macroporous のもの	8	0.22
$\text{--CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	10	3.0
"	46	0.015
"	76	<0.015
$\text{--CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	10	4.4
$\text{--CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$	10	3.0
$\text{--CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$	10	3.7
$\text{--CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$	8	1.5
$\text{--CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	9	2.6
$\text{--CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	8	1.1

上の結果から, 第四級アンモニウム塩の疎水性が小さい程 (有機性が大で $\text{--CH}_2\text{N}(\text{R})_2^+(\text{CN}^-)$ として有機相中に CN^- をトランスポートする能力が大となる程) 触媒作用が大となることがわかる。

$\text{--CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^\oplus$ で % substitution が大となると触媒作用が著しく小となるのは親水性大 (膨潤度が大) となるためである。このトリメチル体で水中での

$q = \left(\frac{\text{swelled volume}}{\text{dry volume}} \right)$ が次のようになる。

% subst.	q	普通の塩基性イオン 交換樹脂はこのトリ メチルアンモニウム 塩型で % subst. が 60%以上のものでは
10%	1.7	
21%	1.8	
46%	3.5	
70%	4.7	

り, 従ってこれは相間移動触媒には不適當であることがわかる。

3 アルコールへエチレンオキシドの付加に 対するクラウンエーテルの影響¹⁰⁾

脂肪族アルコール (ここでは $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ を試料としている) に水酸化アルカリの存在下エチレンオキシド (EO) を付加重合させるときに $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

がまず生成し, さらにこれがアルコールになると (A) で示したようにすでに生成したエーテル酸素が $\text{Na}^\oplus$ と親和性を持つために, そのアルコールア

ニオンの求核性が $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^-$ の求核性より大となり, ブタノールが残っていても $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{H}$ が, さらには高次のエチレンオキシドの付加が起こりやすいものである。この反応系にクラウンエーテルが存在すると, クラウンエーテルは $\text{Na}^\oplus$ をクリプテートとして包み, 裸のアニオンが生成するので, アルコールに対するエチレンオキシドの付加反応速度が大となることが予測される。また, クラウンエーテルの存在が $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{EO})_n\text{OH}$ の n の分布にどのような影響を与えるかを調べることも, 非イオン界面活性剤の製造上興味のあることがらである。

Orvik の用いたクラウンエーテルは次の ①, ②, ③ の 3 種であり, n -ブタノールへの EO の付加条件とその結果の概要を示すと次のようである。

- ① 12-crown-4 (EO の環状四量体)
- ② 18-crown-6 (EO の環状六量体)
- ③ tetramethyl-12-crown-4 (PO の環状四量体)

(異性体の混合物)

反応条件: $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 中に NaOH , KOH , LiOH を溶かした溶液 10 ml を反応器中に入れ, 1.0 ml の EO を正確に測定して加え $100^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$ に恒温にし, 時間の経過につれての圧を読む ($P_t - P_\infty$): 時間をプロットすると $[\text{EO}]$ について一次の反応速度定数が得られる。

ただし MeOH の濃度 $= 0.0156 \text{ M}$, ブタノールは EO に対し約 7:1 モル比過剰になっている。

そして生成物を調べると $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{EO})_n\text{OH}$ の $n=1$ が主生成物であり, $n=2, 3, 4, 5$ が副生成し $n=6$ のものは 0 である。結果をグラフで示すと次の 図-1 のようである。

すなわち, 12-crown-4 の存在下で, NaOH のときにブタノールへの EO の付加速度が大となることがわかる。 KOH では付加速度がいくらか大となり, LiOH のときには 12-crown-4 の影響はまったく認められな

図-1

これはクラウンエーテルと MeOH の Me⁺ との相関があることを示すもので Li⁺ は 12-crown-4 とはクリプタートを形成しないことがわかる。さらに NaOH についてクラウンエーテルの種類を変えたときの現象は次のグラフのようであって、18-Crown-6 と Na⁺ の組み合わせで、アルコールへの EO の付加速度が著しく大となることわかる。また、NaOH~クラウンエーテルの組み合わせで *n*-C₄H₉O(EO)_{*n*} OH の *n* の分布を示すと図-3 のようになる。

図-2 NaOH 使用

図-3 生成物の分布,
n の値

図-3 からクラウンエーテルの存在下で *n* の分布はいくらせばまることわかり、*n*=1 の付加物がいくらか増加することがわかるが、しかしその影響は著しいものではないことがわかる。さらに図-3 の5つのグラフが縦軸を切る値、すなわちクラウンエーテルが存在せずに、*n*-C₄H₉OH (7 mol) にエチレンオキシド (1 mol) を少量の NaOH の存在下に 100°C で付加させたときの *n* の分布を示す値を読みとると次のようになり、この条件でも *n* の分布がかなり広いことがわかる。

n=1 *n*=2 *n*=3 *n*=4 *n*=5
約 75%, 約 19%, 約 5%, 約 1%, 約 0.3%

4 最近の界面活性剤合成のいくつかの特許例

上述したように特別に新規と考えられる界面活性剤は現われていないが、Chem. Abstract やその他の抄録から見られる界面活性剤の合成に関するいくつかの特許例を示すことにする。ただし順序不同である。

(a) ドイツ特許 2,535,800 (Witco Chem. Corp.)¹¹⁾

無水マレイン酸

NaHSO₃

(b) アメリカ特許 3940433 (Lever Brothers Co.)¹²⁾

α-オレフィン (例えば *n*-C₁₂H₂₅-CH=CH₂, 100 g) と HSCH₂CH₂OH (41.8 g) と AIBN (0.1 g) とを 90°C に加熱反応させて

このものは耐硬水性のビルダー不要の洗剤である。

(c) アメリカ特許 3984356¹³⁾

水と

と高級アルコールの EO 付加非イオン界面活性剤とジエタノールアミンの四者を 29:31:25:15 の比に配合したものがよい液状洗剤であり洗たく後のテキスタイルに柔軟性も現れる。(*) 印のジカルボン酸は

C₆H₁₃-CH=CH-CH=CH-(CH₂)₇COOH に CH₂=CH-COOH をジエン付加させて得られる。すでに知られているものである。

(d) ドイツ特許 2513690 (Bayer)¹⁴⁾

R₁

R₁=H 又は CH₃

上示の化合物が微生物分解性で、乳化重合用乳化剤、安定剤、可塑などの水中エマルションを作るための乳化剤としてよい。

(e) アメリカ特許 3959355¹⁵⁾

他のビニルモノマーと共重合、乳化剤なしのポリマーエマルションが得られる。

(f) オーストリー特許 326246 (Colgate-Palmolive

(Co.)¹⁶⁾

非イオン界面活性剤を尿素で包接して粉末状製品とする方法。

例：尿素の粒子の大きさは 74 μm 以下である必要がある。2 ml のメタノール中に 5 g の尿素微分を加えてスラリーとし、この上に 9.3 g の高級アルコール(EO)_nを加えてよく混和し、メタノールをおい出す。さらに 0.5 g の SiO₂ (焼いて無水にしたもの)を加え混和すると粉末状の非イオン界面活性剤が得られる。

(g) オランダ特許 7412780 (ICI), 及び英国特許 144 4933 (ICI)¹⁷⁾

ジソシアナートを水中に乳化させる乳化剤として、CH₃O(EO)_nOH (分子量1100) に MDI を反応させて得られる

を用う。乳化剤分子中に -N=C=O と反応しやすい -OH, -NH₂ 基を持っていない。

(h) アメリカ特許 3959169 (Anheuser-Bush Inc.)¹⁸⁾

ブタジエンに塩素を 1, 4 付加させて得られる 1, 4-ジクロロ-2-ブテン (ClCH₂CH=CHCH₂Cl) とトリメチルアミンとをアセトン (又は 2-ヘキサノン又はトルエン)

中で反応させて ClCH₂-CH=CHCH₂N⁺(CH₃)₃Cl⁻ を作り、この反応液を水中に注いで、有機溶剤を蒸留又はデカンテーションで除き、約75%濃度の上示の第四級アンモニウム=クロリドの水溶液を作る。このものはもう一つの反応性の塩素を含み、例えばこれをデンブレンと反応させてカチオン化デンブレンを作る材料に適している。中間の第四級アンモニウム塩は毒性なく作業面から見ても安全な化学薬品である。

この 1, 4-ジクロロ-2-ブテンは二官能性化合物としてすでに知られているもので、例えば次の組み合わせでポリカチオン性高分子化合物が得られる。

また、すでに第 1 項で述べた親水性原子団と疎水性原子団との連結員手としても使用できるものである。例えば次のような簡単な例がいくつか考えられる。

(i) アメリカ特許 3926861 (Colgate Co.)²⁰⁾

(j) ドイツ特許 2424269 (Henkel)²¹⁾

(k) ドイツ特許 2364440 (Henkel)²²⁾

(l) ドイツ特許 2510636 (BASF)²⁴⁾

ビニルモノマーの乳化重合用の乳化剤。C₆H₅CHO (11 mol) を 10 mol のトリメチロールプロパンと 0.2 mol の H₃PO₄ (85%の濃度のものを用う)の混合物に加え、加熱して水を系外に追い出して

を作る。次にこれに 1% の CH₃ONa を加えて 100 mol の PO, 次に 150 mol の EO を付加する。

このものでいろいろのビニルモノマーを水中に乳化し、(NH₄)₂S₂O₈ を開始剤に用い乳化重合させる。

(m) ドイツ特許 2610763 (Ciga-Geigy)²⁵⁾

3 mol 倍のグリンドールを徐々に加えさらに 130°C で 2 h 加熱すると

黄色油として得られる。

この生成物は水にも又トルエンにも可溶でポリエチレン中に 0.5%ブレンドして良い帯電防止効果が得られる。

(昭和 52 年 4 月 22 日受理)

文 献

- 1) D.G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2337 (1976)
- 2) R.A. Moss, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 3379
- 3) 桑村常彦, 表面, **15**, 100 (1977)
- 4) I.R. Schmolka, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **54**, 110 (1977)
- 5) H. Ilg, W. Römpf, *Melliand Textilber.*, **56**, 661 (1973)
- 6) 小田良平, “高分子ファインケミカル”, 講談社, (1976), p. 55
- 7) 小田良平 “高分子ファインケミカル”, 講談社 (1976), p. 24
- 8) M. Cinquini, *Synthesis*, **1975**, 516
- 9) S.L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6270 (1976)
- 10) J.A. Orvik, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3322 (1976)
- 11) K.D. Longley, A.J. Karalis, *Ger. Offen*, 2,535,800 (1976); *Chem. Abstr.*, **84**, 179700 (1976)
- 12) V. Lamberti, W.F. Pease, *US. Pat.* 3,940, 433 (1976); *Chem. Abstr.*, **84**, 152623 (1976)
- 13) L. Graham, *US. Pat.* 3,984,356 (1976); *Chem. Abstr.*, **86**, 6590 (1977)
- 14) H. Perrey, M. Matner, F. Schwinum, H. Rudolph, *Ger. Offen*, 2,513,690 (1976); *Chem. Abstr.*, **85**, 162343 (1976)
- 15) C.M. Samour, M.C. Richards, *Chem. Abstr.*, **85**, 125034 (1976)
- 16) Colgate-Palmolive Co. *Austr.* 326,246 (1975); *Ten=side*, **13**, 349 (1976)
- 17) Imperial Chemical Industries Ltd. *Neth. Appl.*, **74** 12,780 (1976); *Chem. Abstr.*, **85**, 162109 (1976); F. Johnson, O. Bengtson, *Brit., Pat.* 1,444,933; *Chem. Abstr.*, **86**, 45059 (1977)
- 18) W.G. Hunt, L.P. Kovats, *US. Pat.* 3,959,169 (1976); *Chem. Abstr.*, **85**, 77632 (1976)
- 19) A.B. Denzel, “1975 年 ACS の新特殊繊維討論会論文集” John Wiley, (1976) p. 189
- 20) J.F. Gerecht, *US. Pat.* 3,926,861 (1975); *Chem. Abstr.*, **84**, 76151 (1976)
- 21) G. Kolaczinski, H. Andree, W. Rupilius, *Ger. Offen*, 2,424,269 (1975); *Chem. Abstr.*, **84**, 76152 (1976)
- 22) W.D. Willmund, H. Andree, E. Sung, *Ger. Offen*, 2,364,440 (1975); *Chem. Abstr.*, **83**, 133853 (1975)
- 23) W.D. Willmund, H. Andree, E. Sung, *Ger. Offen*, 2,364,440 (1975); *Chem. Abstr.*, **83**, 133853 (1975)
- 24) K. Oppenlaender, G. Uhl, H. Helfert, H.G. Scharpenberug, K. Stork, *Ger. Offen*, 2,510,636 (1976); *Chem. Abstr.*, **86**, 44350 (1977)
- 25) H.P. Becker, H.O. Wirth, *Gen. Offen*, 2,610,763 (1976); *Chem. Abstr.*, **86**, 44388 (1977)