

高分子色材

葛 生 伸
新 谷 孝 司
坂 中 靖 弘

Polymeric Colorants

Nobu KUZUU
Takashi SHINTANI
Yasuhiro SAKANAKA

Polymeric colorants, in which the chromophore groups constitute part of polymeric frameworks, possess good properties such as heat stability and light fastness. Recently, we have developed a quite new type of polymeric colorant **COSMOCOLOR** which is excellent in its light fastness and water resistivity. In this paper, we review the outlines of polymeric colorants and describe the characteristics of **COSMOCOLOR**.

1. はじめに

人類は有史以前に、衣類を染色することをおぼえた。古くは、五千年あまり前のエジプトの藍染の布が発掘されており、それよりかなり以前から染色が行なわれていたことがうかがえる。このように古くから染色がおこなわれていたにもかかわらず、つい一世紀あまり前まで、限られた種類のあまり質のよくない染料が用いられてきた。この現状を打開するきっかけとなったのが、Perkinによる染料の合成法の発見（1896年）である。彼の発見以降、さまざまな染料が合成され、多彩な繊維染色物が容易に得られるようになった。

染料は、繊維染色のみならず、インク組成物、紙着色材などさまざまな用途に用いられている。繊維染色においては、繊維に結合した状態での染料の性質が重要であるが、それ以外の用途においては、染料単独の性質が問題となる場合が多い。たとえば、繊維に染色したとき十分な耐光性をもつ染料でも、インクの組成物とした場合には、耐光性が低く、実用に供さないものもある。また、塩化ビニルなどの着色材として用いる場合には、加工時の熱安定性やマイグレーションなどが問題となる。

医薬品や食料品の分野では、高度の安全性が要求される。そのため、現在使用が認められている色素は、二十種あまりにすぎない。

以上のような問題点を改良すべく、染料を高分子に化

学結合させた色材を作る試みが1940年以来さまざまになされてきた。本稿では、このような高分子色材について概観した後、主な性質と目的としている用途について述べることにする。

高分子色材は、さまざまな長所をもっているのにもかかわらず、製造コストが高いなどの理由から、実用化されているものがきわめて少ないのが実情である。我々は高分子色材としての特徴をもった新しいタイプの高分子色材、“コスモカラー”を開発した。本稿の最後において、コスモカラーについて述べることにする。

2. 高分子色材の分類

高分子色材については、犬飼²⁾、Maréchal³⁾らによる総説がある。Asquith⁴⁾はアントラキノン核を含む着色高分子に関する、すぐれた総説を書いている。彼らは、着色高分子を大きく三つに分類している：

- 1) 高分子を化学修飾することにより、染料構造を導入したもの。
- 2) 重合可能性基をもった染料モノマーの付加重合によるもの。
- 3) 重合性染料の重縮合によるもの。

2)と3)は、染料モノマーを単独で重合させたものと、適当なモノマーとの共重合によるものがある。

〔1〕高分子の化学修飾によるもの

高分子の化学修飾によるものは、次の二つに大別され

る：

- 1) 高分子の反応により、高分子上に発色団を形成したものの。
- 2) 高分子と反応性基をもった染料との反応によるもの。

(1) 高分子反応によるもの

このタイプのものは、ポリマーと染料のいずれか一方にジアゾ成分を、他方にカップリング成分をもったものを反応させることによって作られる。

ジアゾ成分をポリマーに導入した場合の例として、スチレン・無水マレイン酸共重合物を(1)式のような反応経路にしたがって、ニトロ化、還元、ジアゾ化したのち、カップリング反応により、樹脂染料を作ったものがある¹⁾。

これは、1940年のイーストマン・コダック社の特許で、高分子色材に関する最初のものである。この他にも、このタイプの着色ポリマーが種々報告されている⁵⁻⁷⁾。

カップリング成分をポリマーに導入したのものに関する特許は、多数提出されており、種々の応用が検討されて

いる^{2,8-16)}。一例をあげると(2)式のようにメタクリルアミド基をもったフェノール、ナフトールの単独重合物、または他のモノマーとの共重合体に、ジアゾ成分を反応させたものがある¹²⁾。これは、食品用色素を目的としたものである。

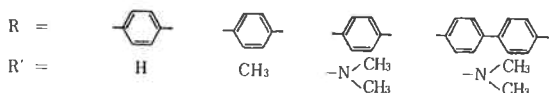
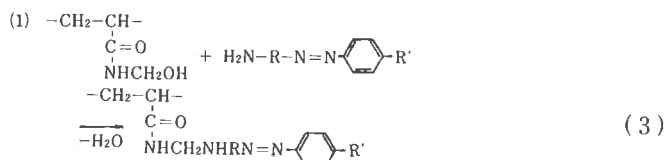
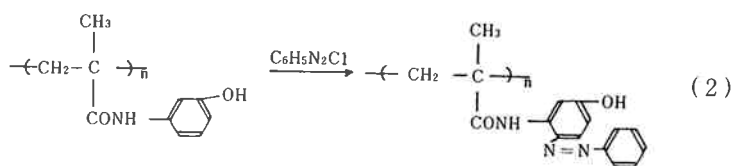
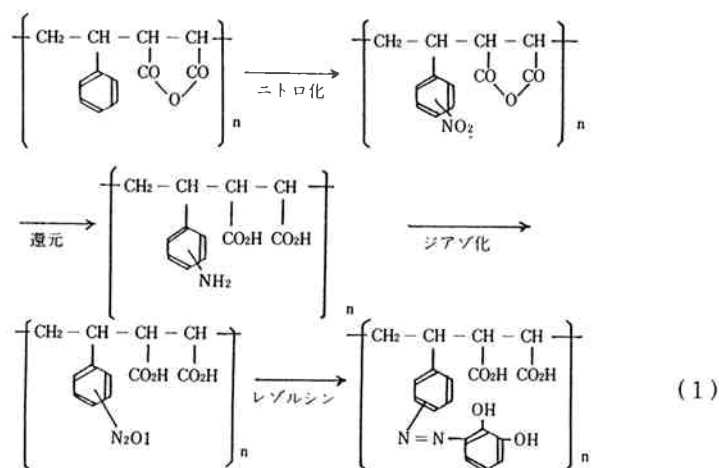
(2) 高分子と反応性基をもった染料との反応によるもの

反応性染料の例として、アゾ色素^{17,18)}、アントラキノン色素^{4,19-22)}、トリフェニルメタン色素¹⁹⁾、トリメチン色素²⁰⁾、蛍光色素²¹⁾などがある。

一例をあげると、Kamogawa¹⁷⁾は、(3)式に示すようにして、アゾベンゼン基をもったビニルポリマーを合成した。このポリマーは、ホトクロミック現象を示す。

[2] 重合可能性基をもった染料の付加重合によるもの

このタイプの染料モノマーは、ビニル基、アクリル基、メタクリル基などの二重結合を含む構造をもっている。染料のタイプとしては、アゾ色素^{17,22-32)}、アントラキノン色素^{4,30)}、トリフェニルメタン色素³¹⁾などがあ



る。

内海ら³⁰⁾は、アミノアントラキノンの誘導体を作り、単独重合によって、高分子色素を合成している。Fig.1は得られたポリマーと硬質ポリエチレンと混合したものを各温度で10分間加熱した後の色差(NBS)を示したものである。また Fig. 2, は、同じサンプルの耐光性試験の結果を示したものである。これらの図から、この系は耐熱性にすぐれていることがわかる。また、耐光性は、耐熱性ほどではないが、すぐれている。その他多くのアントラキノン系の高分子染料が作られている^{4,30)}。また、アントラキノン系着色ポリマーのレドックスポリマーとしての応用も検討されている⁴⁾。

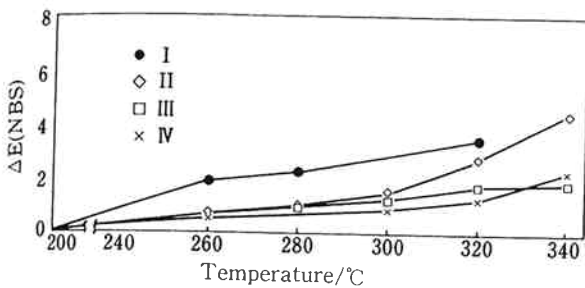


Fig. 1 Color fastness to heat of self-colored polymers based on amino anthraquinone monomers.³⁰⁾



R = p-CH₂=CH- (I), CH₂=C(CH₃)CO- (II, III, IV),
 R₁ = H (I, III, IV), CH₂=C(CH₃)CONH- (II),
 R₂ = H (I, II, IV), CH₂=C(CH₃)conh- (III).

Fig. 1 Color fastness to heat of self-colored polymers based on amino anthraquinone monomers.³⁰⁾

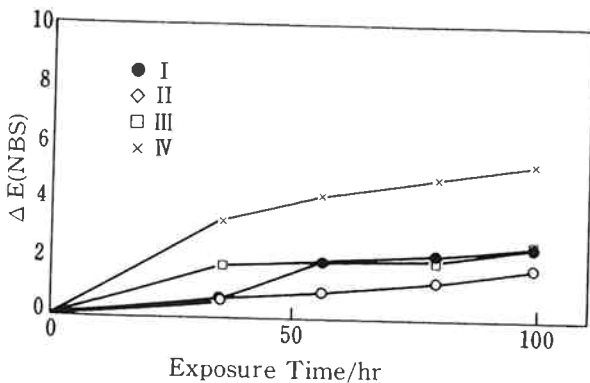


Fig. 2 Color fastness to light of the same samples as in Fig. 1.

〔3〕 重縮合によるもの

付加重合による高分子色材の多くが、染料構造が高分

子構造の側鎖に存在しているのに対して、このタイプのものは、主鎖の一員をなしている。

縮合系の着色高分子としては、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタンなどがある。

(1) ポリアミド

二個のアミノ基、カルボン酸ハライド基、ハロホルメート基をもった、アゾ、アジン、アントラキノン染料を、共縮合モノマーとして得られたポリマーが報告されている³²⁾。これは、紡糸溶剤に可溶で、耐光性、耐洗たく性、耐ブリード性にすぐれている。また、ジイミド染料から作られたもの^{33,34)}は一般に熱安定性、耐溶剤性にすぐれている。多くのアントラキノン染料が着色ポリマーを作るのに使われている⁴⁾。その他、種々の着色ポリアミドが報告されている^{35,36)}。

(2) ポリエステル

重合の過程で染料を導入したポリエチレンテレフタレートが、多数報告されている。Asquith⁴⁾は、着色ポリエステル合成に用いられる染料を、四つに分類している：

- 1) 反応性のカルボキシル基を一個もつもの³⁷⁾
- 2) 反応性のカルボキシル基を二個もつもの³⁸⁾
- 3) 反応性の水酸基を一個もつもの³⁹⁾
- 4) 反応性の水酸基を二個もつもの^{40,41)}

反応性基が一個のものは、停止剤として働くため、分子量の増加が抑制されるものと考えられる。Bykovら³⁵⁾は、この点を調べるために、単官能性のアントラキノン誘導体、1-(o-カルボキシルフェニルアミノ)アントラキノンの重合挙動を調べた。その結果、染料は予想通り停止剤として機能するが、反応性はあまり大きくないので、染料の仕込み量が少ない限り、重合に及ぼす影響は小さいという結果を得た。二官能性の染料を用いたときにも、生成物の分子量が低下するという報告もある⁴²⁾。

その他着色ポリエステルとして、アゾ色素^{43,44)}、金属キレート染料⁴⁴⁻⁴⁶⁾を含むもの、ジイミド構造をもつもの^{33,47)}、ジオキサン染料を含むもの⁴⁸⁾などが報告されている。また、ポリアリレート(ビスフェノール類と芳香族カルボン酸との共重合によるポリマー)は、従来の方法では染色が困難なので、特に着色ポリマーが期待されている^{4,42)}。

(3) その他

色材としての性質は副次的なものであるが、アントラキノン誘導体から作られた梯状ポリマーは、耐熱性材料として検討されている⁴⁾。

その他縮合系の高分子色材として、ポリウレタン系^{26,49,50)}、アミノ樹脂系⁵⁰⁾、ポリインジゴ系^{51,52)}、ポリアゾメチン色素⁵³⁾、芳香族アゾポリマー⁵⁴⁾、配位ポリマ

-^{3,45,46)}, ポリスルホン⁵⁵⁾, オルガノシリコンポリマー⁴⁾などが報告されている。

3. 高分子色材の性質および用途

〔1〕 性質

付加重合ないし重縮合による、高分子色素の重合反応においては、染料モノマーが重合を抑制するため、染料単独の重合により分子量の高いポリマーを合成するのが、困難な場合が多い³⁾。しかしながら、電子写真のトナーのように、低分子量の方がよいものもある⁷¹⁾。

一方、多くの共重合物においては、染料モノマーが少量で十分な場合が多いため、分子量の低下は、実際上問題にならない。さらには、染料仕込量が非常に少ないとき、($<0.5\text{mol}\%$)には、逆に染料仕込量とともに分子量(固有粘度)が増大することが多くの系で知られている³⁾ (Fig. 3)。

染料を高分子化することによって、改善される主な性質を Table 1 にまとめた。

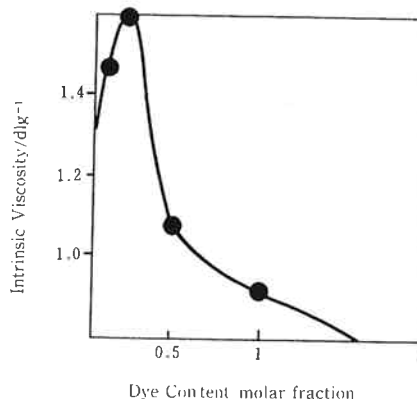


Fig. 3 Variation of intrinsic viscosity of the copolymer of "nylon" salt and a dye monomer.

Table 1 Properties of self-colored polymers

Properties	Formation of self-colored polymer		
	Chemical modification	Additive polymerization	Polycondensation
Light fastness	20)	32)41)72)	44)48)58)
Heat stability	26)30)	41)72)	4)45)46)48)
Resistance to organic solvents	56)		62)66)
Resistance to color migration	10)11)12)14)	32)	44)
Resistance to bleeding	9)14)19)24)	40)41)	44)

Table 2 Use of self-colored polymers

Uses	Formation of self colored polymer		
	Chemical modification	Additive polymerization	Poly·com·den sation
Mass dying of fibers or plastics	9)18)20)21)32)	41)42)	64)
Impregnating laquers to wood, paper, or cotton textile		73)	65)67)
Leathers		35)	
Hair colorants	22)	37)	
Pharmaceutics and food-stuffs	7)15)16)	25)37)39)41)	
Sizing solution		43)	
Padding solution		34)	
Temporary marking of undyed textile fabrics		74)	
Phototropic polymers	33)	77)	
Photographs	17)61)	25)38)	
U. V. curing dyes	9)10)11)12)		
Electrographic tonners	13)22)23)	3)	
Acid-base indicators		3)71)	
	5)		

Thermally stable ladder polymers			4)
Ion exchange resins	5)6)		
Redox polymers		4)	66)
Semiconductive polymeric schiff's base			75)76)
Affinity chromatography of nucleic acids	76)		

多くの場合、染料を高分子化することによって、耐光性は改善されるか、ほとんど変化しない。しかしながら、染料の種類によっては、逆に耐光性が低下するものもある^{33,34,55)}。

Riordan と Blair⁵⁷⁾は、主鎖中にアゾ基をもつ着色ポリアミドは、すぐれた熱安定性を有し、熱分解はアゾ基から起こることを示した。耐熱性材料として、アントラキノ核をもった縮合系の梯状ポリマーが種々作られている⁴⁾。その他多くの熱安定な着色ポリマーが合成されている。

繊維染色や捺染において重要な性質である、耐溶剤性、耐ブリード性、耐マイグレーション性にすぐれた着色ポリマーも多数報告されている。

〔2〕用途

着色ポリマーの用途として考えられている主なものを、Table 2 に示した。着色ポリマーの用途は大きく二つに分けられる³⁾：

- 1) 繊維・プラスチックなどの材料を構成する物質自体を着色する。
- 2) 着色していないポリマーの加工前に添加する高分子染・顔料。

Maréchal ら^{3,33,34,47,56)}は、1) の用途について検討している。これらの材料を用いる利点として、次のようなものをあげている：

- i) 着色物質が完全に均一となる。
 - ii) マイグレーションがおこらない。
- また、染料残基の分率が多くないかぎり。
- iii) 結晶状態が変わらない。
 - iv) 物性がもとのポリマーと変わらない。
- しかしながら、工業上の応用に際しては、製造コストが高いなどの難点がある。

高分子色材の応用例について、簡単に述べることにする。

(1) 繊維およびプラスチックへの応用

着色ポリマーの中には、それに対応する無着色ポリマーとほとんど同一の条件で紡糸できるものがある^{33,34,47,48)}。これらの着色ポリマーによって作られた繊維は耐洗たく性にすぐれている。

繊維やプラスチックに通常の染料や顔料と同様の方法で染色や着色する場合には、必ずしも高分子の分子量が高い必要はない³⁾。低分子量であっても、耐熱性や耐溶

剤性にすぐれたものが報告されている^{30,56)}。

また、耐洗たく性とは逆に、簡単に洗い落とせる、繊維の一次的標識用の着色ポリマーも報告されている^{23,58)}。

プラスチック着色材では、耐熱性、耐マイグレーション性にすぐれた塩ビ着色材⁴⁾や、ポリウレタン・フォームラバー用⁵⁹⁾や、ポリアミド、ポリエステル用^{56,59)}着色材が報告されている。また、先にも述べたように、ポリアリレートは、従来の方法では染着色が困難であるため、着色ポリマーが有望である⁴²⁾。

(2) 医薬および食品添加用色素

医薬品や食品の着色に用いられる色素は、高度の安全性を要求されるため、現在認可されているものは、二十余種類にすぎない。高分子色材は、色素自体が高分子であるため、生体への吸収がなく、毒性がないなどの特徴をもっているため、種々の特許が出されている。

(3) その他

その他に、Table 2 に示したような、種々の応用が考えられている。これらのものの多くは、色材であると同時に他の機能をもっているもの（カラー写真、ホトクロミックポリマーなど）と、色は副次的なもので、他の機能が重要なもの（レドックスポリマー、耐熱高分子など）に分けられる。実際の応用面では、単なる色材としてよりも、このような機能性材料の分野で今後の発展が期待される。

4. 新しい高分子色材“コスモカラー”

以上述べて来たように、高分子色材は種々のすぐれた性質をもち、広汎な応用が検討されているにもかかわらず、製造コストの面から、ほとんどのものが実用化されていないのが実情である。我々は、新しい高分子色材（商品名“コスモカラー”）を開発した。コスモカラーは、ある種の高分子に染料を加え、高分子と染料との相互作用により、染料を安定化したものである。これは、従来の繊維染色において、単独では安定性の悪い染料でも、繊維と結合することにより安定化するのと同じ原理に基づいている。コスモカラーは、耐光性、耐水性など、従来の高分子色材のもつ性質をもっている。現在のところ、水溶性タイプの S-1000, S-5000 およびエマルジョンタイプの E-1000 の三つのタイプのものが作られており、一部はすでに商品化されている。それぞれのタイプの“コスモカラー”は以下に示すような性質と用途

Table 3 Comparison of characteristics of COSMOCOLOR S-1000 with the other fluorescent inks in current stationary market.

	Fluorescence	Light fastness ²⁾	Thermosetting paper	Carbonloss paper
COSMOCOLOR S-1000	◎	◎	◎	◎
A ¹⁾	× ³⁾	×	△	◎
B	× ³⁾	△	△	◎
C	× ³⁾	×	△	◎
D	◎	×	×	×
E	○	×	×	×
F	○	×	×	×
G	◎	×	×	×

1) Samples from A to G are in current stationary market.

2) Test samples were exposed under carbon arc light for 4 hours. (JIS L0842)

3) Appearing no fluorescence.

がある。

S-1000タイプは、主として蛍光ラインマーカー用インクとして作られており、すぐれた耐光性をもっている。Table 3はS-1000と従来の蛍光ラインマーカーとの性能を比較したものである。従来品は、耐光性が低く、筆記して室内に放置しておくと、二週間ぐらいで退色してしまう。それに対して、コスモカラー S-1000は、6カ月程度放置しておいても、ほとんど退色がみられなかった。

従来の蛍光ラインマーカーは、感熱紙や感圧紙などのO.A.用紙に用いると、色に変色したり、文字が消えてしまうという欠点があった。O.A.用ラインマーカーとして市販されているものは、これらの欠点がある程度改善されてはいるが、蛍光がみられない。Table 3に示したように、コスモカラー S-1000は、これらの問題を見事に克服したものになっている。

S-5000タイプは、種々の水性インクとして使用できる。S-5000はS-1000と同様、耐光性にすぐれていると同時に、きわめてすぐれた耐水性をもっている。従来のサインペンや水性ボールペンで筆記した文字の上に水をこぼすと、インクがにじんで文字が消えてしまうが、S-5000は、この点に関し著しく改善されたものとなっている。筆記した文字の上に水をこぼしても、2分以内にティッシュペーパーでぬぐえば、インクのにじみはほとんど気にならず、水が自然乾燥するまで放置しておいても、文字ははっきりと残る。

エマルジョンタイプのは、ポスターカラー、ペイントマーカー、水性印刷インク、紙や木材の着色などの用途に使用できる。特徴として、耐水性にきわめてすぐれている、コーティングした状態で光沢をもっている、透明なフィルムを形成する、ことなどがあげられる。また、S-1000、S-5000と同様、耐光性にすぐれており、さらに衣服や皮膚に付着しても洗浄が容易である。

コスモカラーは、ポリマーと染料の組み合わせをいろいろ変えることにより、さまざまな特徴をもった材料を作る可能性を秘めている。今後、種々の色材として、あるいは機能性材料としての展開が期待される。

5. おわりに

本稿では、現在まで作られた高分子色材について分類し、その性質および用途について述べた。再三述べてきたように、高分子色材は数々の長所をもっているにもかかわらず、製造コストが高くつくことが実用化を阻んでいる。

われわれは、新しいタイプの高分子色材“コスモカラー”を開発し、この現状を打開する一つの足がかりを築いた。“コスモカラー”はすでに一部商品化しており、我々の投じた一石が、高分子色材発展の発端とならんことを願望している。

着色高分子は、単なる色材としてではなく、さまざまな働きをもった“着色高分子”としての側面をもっている。着色高分子は、“機能性色材”あるいは、“機能性高分子”として、今後の発展が期待される。

文 献

- 1) Eastman Kodak; Brit. P., 524,966 (1940)
- 2) 犬飼吉彦;「高分子染・顔料」(R&D レポート, No.3, 高分子ファインケミカルズ, CMC, 1975)
- 3) E. Marechal; Progress in Organic Coatings, 10, 251 (1982)
- 4) R. S. Asquith, H. S. Blair, A. A. Crangle, and E. Riordon; J. Soc. Dyers Colour., 93, 115 (1977)
- 5) Norsk Hydro Elektrik Kraelstoftiesel Lab.; Norw. P. 73,344 (1948)

- 6) S. B. Savrin, Yu. G. Rozovskii, O. P. Eliseeva; *Vvskomol. Soedin.*, Ser. B **10** 41 (1968)
- 7) 田辺製薬; 日特公, 昭44-13, 382
- 8) Du Pont; U. S. P., 2,397,454 (1946)
- 9) Du Pont; U. S. P., 2,423,460 (1947)
- 10) Agfa-Gevaert; Ger. P. Offen, 2,156,480 (1972)
- 11) BASF; Brit. P., 1,0641, 470 (1967)
- 12) 田辺製薬; 日特公, 昭41-17,065
- 13) 工業技術院; 日特公, 昭46-16, 892
- 14) 犬飼吉彦; 日化 **1974**, 598
- 15) Du Pont; U. S. P., 2,463,838 (1949)
- 16) Eastman Kodak, U. S. P., 2,852,381 (1958)
- 17) Hiroyoshi Kamogawa in M. Takayanagi Eds., "Progress in Polymer Science, Japan", (Halstead Press, New York, 1974, vol.7, pp.1-62)
- 18) 徳山曹達; 日特公, 昭47-21,233
- 19) Nikolskii; Dokl. Akad. Nauk SSSR, **197**, 1341 (1971)
- 20) A. N. Chigir, M. I. Cherkashin, A. A. Berlin; *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1969**
- 21) Hiroshi Kamogawa; *J. Polmer Sci A-1*, **7**, 2458 (1969)
- 22) BASF; 日特公, 昭38-12,632
- 23) BASF; 日特公, 昭42-23,122
- 24) BASF; 日特公, 昭42-23,624
- 25) BASF; 日特公, 昭42-24,672
- 26) BASF; Ger. P.,1, 201,553
- 27) 伊田忠夫, 高橋省二, 内海勇; 薬誌 **89**, 517, 524 (1969)
- 28) H. Fuck; *Plaste Kaut.*, **18**, 645 (1971)
- 29) 犬飼吉彦; 日化 **1975**, 891
- 30) 内海勇, 伊田忠夫, 渡辺利郎, 高橋省二, 橋本武之; 工化 **73**, 1151 (1970)
- 31) 田辺製薬; 日特公, 昭44-6,994
- 32) Du Pont; U. S. P.,2,994,693 (1961)
- 33) Ph. Gangneux and E. Maréchal; *Bull. Soc. Chim Fr.*, **1973**, 1466, 1483
- 34) E. Bonnet, Ph. Gangneux and F. Maréchal; *Bull Soc. Chim. Fr.*, **1976**, 504, 507
- 35) A. N. Bykov, A. N. Kostereva and L. N. Mizerovskii; *Izv. Vyssh. Uchebn Zaved.*, *Khim. Khim. Teknol.*, **9**, 476 (1966)
- 36) Ciba-Geigy; Ger. P. Offen, 21,31,210 (1971)
- 37) G. N. Smirnova, A. N. Gulbeva, A. N. Bykov and V. F. Borodkin and Tr. Ivanov; *Khim. Teknol.*, **14**, 150 (1972)
- 38) A. N. Bykov, T. F. Bordkin and K. P. Paklina; *ibid.*, **10**, 1270 (1967)
- 39) G. N. Smirnova, A. N. Bykov and F. Borodkin; *ibid*, **11**, 217 (1968)
- 40) 高林; 日特公, 昭47-7,213,385
- 41) Chr. Kostaninov, T. Kostanova, A. Draganov and V. Kabaivanov; *J. Appl. Polym. Sci*, **16**, 633 (1972)
- 42) Korshak, Vinogradova, Antoniva-Antipova and Plakhov; *Dokl. Adak. Nauk. SSSR*, **177**, 120 (1967)
- 43) V. V. Korshak, S. V. Vinogradora, I. P. Antonova-Antipova; *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.*, **1969**, 1078
- 44) Societe Rhodiacetat; Ger. P. Offen, 1916, 175, (1969)
- 45) K. Hamann; *Angew. Chem. (Int. Ed.)*, **8**, 908 908 (1969)
- 46) Societe Rhodiacetat; Fr. P.,1,570,576 (1969)
- 47) A. Le Pape and E. Maréchal; *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **C284**, 517 (1977)
- 48) A. Lepape and E. Maréchal; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, *Chimie Moléculaire*, **1978**, 263
- 49) キャノン; 日特公, 昭48-8,562
- 50) Dr. Kurt Herberts; Ger. P., 1, 088,712 (1960)
- 51) A. A. Berlin, Zelenetskii; *Izv. Akad. Nauk SS SR. Ser. Khim* **1969**, 1864
- 52) I. Shopov; *J. Polym. Sci.*, **B-4**, 1023 (1966)
- 53) Horhold Hans H, Maerin Rolf, Wolf Horst; Ger P., 76,970 (1970)
- 54) Bach, Hartwig C. Black, William Brance; *J. Polym, Sci.*, **C22**, 797 (1967)
- 55) MMM; U. S. P., 3,406,149 (1968)
- 56) C. Libert and E. Maréchal; *Eur. Polym. J.* **16**, 951, 1121 (1980)
- 57) J. E. Riordan and H. S. Blair; *Polymer*, **16**. 196 (1989)
- 58) BASF; Fr. P.,1,535,799 (1967)
- 59) V. Z. Maslosh, A. M. Kuznetov, L. T. Zhukova, E. M. Goncharova, N. M. Vlasova, N. N. Politun, A. G. Belobrov, Yu. P. Tret'Yakov and L. P. Gritsenko; *Russ. Pat.* 703,554 (1979)
- 60) BASF; Fr. P., 1,546,867 (1968)
- 61) Abboff, Asquith and Otterburn; Fifth International Wool Textile Couference, Aachen, 1975
- 62) Levine and Russel; Ger. P., 2,147,158 (1972)
- 63) G. Manecke and W. E. Wille; *Makromol. Chem.* **84**, 238 (1965)
- 64) W. Müller and H. Büneman; Ger. P. Offen, 2, 709,094