 報 文

(昭和 31 年 7 月 23, 25 日 受理)

セルロース繊維の液相法繊維状酢化

第3報 抱有水を溶剤の蒸気により置換を行った
ビスコース法人造繊維の酢化

京都大学工学部 繊維化学教室 桜田 一郎・坂口 康義・永井 一弘

第4報 綿糸の硫酸触媒による酢化

京都大学工学部 繊維化学教室 桜田 一郎・坂口 康義

第5報 綿糸の過塩素酸触媒による酢化

京都大学工学部 繊維化学教室 桜田 一郎・坂口 康義

LIQUID PHASE FIBROUS ACETYLATION OF CELLULOSE (III) FIBROUS ACETYLATION OF VISCOSE RAYON AFTER DISPLACEMENT OF IMBIBITION WATER WITH SOLVENT VAPOR

By Ichiro Sakurada, Yasuyoshi Sakaguchi and Kazuhiro Nagai

(Department of Textile Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto, Japan)

Viscose rayon is at first immersed in water, the imbibition water is displaced either with liquid solvent or vapor, and then acetylated using sulfuric acid (sulfoacetic acid) as a catalyst. The method of displacement has no significant influence on the acetylation rate. As imbibition liquid not pure water but salt solution is used, the water is displaced with acetic acid or ethyl acetate vapor and then acetylated, whereby salt, which remains in the fiber reacts, as a catalyst. Kinds of imbibition liquid and salt have much influence on the reaction rate. Salts which have only a small affinity to acetic anhydride such as zinc sulfate, disturb the displacement with the acetylating bath, whereas salts which have great affinity to acetic anhydride such as potassium acetate make the displacement easier. Viscose rayon may be acetylated smoothly with impregnated potassium acetate without imbibition liquid.

(Received 23. 7. 1956)

(IV) ACETRATION OF COTTON YARN WITH SULFURIC ACID CATALYST

By Ichiro Sakurada and Yasuyoshi Sakaguchi

(Department of Textile Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto, Japan)

Cotton yarn was acetylated in fibrous form using sulfuric acid (sulfoacetic acid) catalyst in liquid phase. It may be very smoothly acetylated after a short pretreatment with acetic acid. Count of yarn has almost no influence on the acetylation rate, for cotton yarn can be acetylated as easily as cotton fibers. Acetylation rate of raw cotton yarn is somewhat lower but it may be bleached after the acetylation. In comparison to viscose rayon, amorphous part of cotton is more easily accessible to organic liquids, so that the pretreatment for acetylation is simpler in the latter case.

(Received 23. 7. 1956)

(V) ACETYLATION OF COTTON YARN WITH PERCHLORIC ACID CATALYST

By Ichiro Sakurada and Yasuyoshi Sakaguchi

(Department of Textile Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto Japan)

Cotton yarn was acetylated in fibrous form using perchloric acid catalyst in liquid phase. Under appropriate conditions acetylation takes place smoothly and highly acetylated fibers may be obtained easily. In this case a wider range of imbibition liquid may be employed than by the acetylation with sulfuric acid. In contrast to acetylation with sulfuric acid catalyst cotton is more easily acetylated under the same conditions than rayon. It is noteworthy that perchloric acid acetylation bath decomposes gradually, whereas sulfoacetic acid bath remains stable. (Received 25. 7. 1956)

第3報 抱有水を溶剤の蒸気により置換を行った ビスコース法人造繊維の酢化

緒 言

第1, 2報¹⁾においてビスコースを水に浸漬、圧搾後、含有水分を他の溶剤に浸漬して置換してから酢化を行った。著者等²⁾はセルロース繊維の気相法酢化の研究において、繊維抱有水分は他の溶剤の蒸気により容易に置換でき、置換後の繊維は置換を行わないものと同程度速かに酢化されることを認めている。このように抱有水分を蒸気置換した繊維は液相法繊維状酢化の場合にも、液状溶剤により置換を行ったものと同様に反応が行われるかどうかを知る目的で実験を行った。またこのような蒸気による置換を行うと溶剤と共に、有機溶剤や酢化浴に対する溶解性の小さい塩類触媒等を一定量繊維に容易に抱有させることができ、これを触媒を含まない浴で酢化を行い得ることが期待される。このような方法について触媒の種類、繊維抱有溶剤の種類等を変更して実験を行い、比較考察した。

1. 硫酸触媒による酢化

原料繊維としては従来の東邦レーヨン製造の捲縮ビスコーススフを用いた。これを水に浸漬、3倍に圧搾後底に溶剤を貯えた密閉容器中に吊して抱有水分を溶剤蒸気により約20°Cで十分置換してから、無水酢酸、ベンゼン、硫酸（ズルフォ酢酸）よりなる浴で25～30°Cで酢化を行った。酢化繊維は常法により精製、乾燥、酢化度の測定を行った。比較のため含有水分を液状溶剤で置換を行ったものを前者と同一条件で酢化を行った。実験の条件および結果は第1表に示す通りである。表においてたとえば酢酸→酢酸エチルとあるのは、含有水分を液状酢酸で置換後この酢酸を更に液状酢酸エチルで置換したことを、また酢酸エチル蒸気→

酢酸蒸気とあるのは、含有水分を酢酸エチル蒸気で置換後、抱有酢酸エチルを更に酢酸蒸気により置換を行ったことを示す。

第1表 抱有水分を液体あるいは蒸気置換を行ったスフの硫酸触媒による酢化速度の比較

(酢化浴の容積組成、無水酢酸15 + ベンゼン85 + 硫酸0.23, 酢化25°C, 3時間)

抱有水分の置換方法	酢酸	酢酸 ↓ 酢酸エチル	酢酸 ↓ ベンゼン	酢酸蒸気	酢酸エチル蒸気	ベンゼン蒸気	酢酸エチル蒸気	ベンゼン蒸気
酢化度 モル%	100	59.2	21.2	97.5	54.8	25.0	98.6	97.8

第1表からわかるように、スフ抱有水分を液状溶剤または溶剤蒸気により置換を行った場合の酢化速度は、溶剤の種類が同一であればほぼ同一である。また蒸気による置換を行った場合、最後の置換蒸気が同一であれば置換方法は酢化速度にほとんど影響をおよぼさない。すなわち比較的多量の溶剤を抱有したスフの酢化速度は、溶剤を抱有させた方法にはほぼ無関係であると見なすことができる。

以上ははじめのスフ含有水分量を十分にして行った実験結果であるが、この量を変更した場合の実験結果は第2表に示す通りで、はじめの含水率が100%程度以下になると酢化速度はかなり低下する。

第2表 スフの初めの含水率の影響

(酢化条件第1表に同じ)

置換蒸気 の種類	酢化時間 時	下記の含水率における酢化度 モル%			
		20%	50%	100%	150%
酢酸	2.5	7.8	69.5	91.0	93.7
酢酸エチル	3.5	8.0	31.1	63.3	56.3

2. 酢酸蒸気置換を行ったスフの塩類触媒による酢化

ビスコーススフを塩類水溶液に室温で30分浸漬、2.5倍に圧搾し、含有水分を室温で酢酸蒸気により置換を行った。このような繊維をその乾燥重量の65倍量の無水酢酸・ベンゼン混合液中で比較的高温で反応を行った。酢化触媒としては種々の塩類を用いるが、まずこれらの代表的なものと思われる硫酸亜鉛と塩化亜鉛を用いて実験を行った。前処理水溶液の塩濃度、酢化浴の無酢濃度および反応温度を変更して酢化を行った結果は第2表に示す通りである。

第2表 酢酸と塩を抱有させたスフの触媒を含まない浴による酢化

塩の種類	酢化浴の無酢濃度 %	酢化温度 °C	酢化時間 時	下記の塩濃度 (mol/l) における酢化度モル %			
				0.05	0.1	0.3	0.5
ZnCl ₂	50	60	2	8.9	12.9	37.2	45.9
"	80	60	1.5	17.5	25.1	36.2	45.2
"	10	60	2.5	—	—	23.1	—
"	30	"	"	—	—	32.5	—
"	50	"	"	—	—	43.1	—
"	70	"	"	—	—	70.3	—
"	90	"	"	—	—	75.9	—
ZnSO ₄	50	65	2.5	57.8	51.8	43.3	51.2
"	80	60	1.5	38.9 (53.0)	15.0	14.7	19.9 (15.6)
"	30	70	1.5	4.5	—	3.5	—
"	50	"	"	10.0	—	24.0	—
"	70	"	"	32.8	—	60.3	—
"	100	"	"	87.4*	—	≒100*	—

(*印は繊維が酢化浴に溶解したことを示す)

第2表の結果から次のことがわかる。ZnCl₂を触媒とする時はスフ抱有触媒濃度の増加に伴って酢化速度も上昇する。ZnSO₄を触媒とする時はこの濃度が高くなると酢化速度が逆に低下する場合が認められ、このような異常性は温度および浴の無酢濃度の低い時に現われる傾向がある。第1報等において0.25Nの硫酸の酢酸溶液を抱有させたスフは、ベンゼンを希釈剤とする浴により酢化され難いことを認めた。ZnCl₂は無水酢酸にかなり溶解するが、ZnSO₄は無酢に対する溶解度が甚だ小さく、したがって親和性も小さい。それゆえこれをスフに抱有させると硫酸を抱有させた時と同様に酢化浴の侵入をある程度阻害し、そのため前述の

異常性が現われるものと考えられる。一般に浴の無酢濃度の上昇に伴って酢化速度は甚だしく増大する。

ZnCl₂は酢化浴に比較的溶解するので、次にこれを少量含む浴により酢化を行った。結果は第3表に示す通りで浴にZnCl₂を附加すると酢化は甚だしく促進され、あらかじめスフに抱有させたZnCl₂の大部分は比較的短時間に浴に溶け出すものと考えられる。ZnSO₄は酢化浴に加えてもごくわずかにしか溶解しないので、反応速度も余り増大しない。

第3表 酢酸とZnCl₂を抱有させたスフのZnCl₂を含む浴による酢化(浴の無酢濃度70容積%)

前処理液のZnCl ₂ 濃度 mole/l	0	0.2	0.2	0.5	0.2	0.2
酢化浴のZnCl ₂ 濃度 mole/l	0.02	0	0.02	0	0	0.02
酢化温度及び時間	60°C 1.5hr	"	"	68°C 1hr	"	"
酢化度モル %	93.1*	18.8	≒100*	68.8	50.7	≒100*

以上はZnCl₂及びZnSO₄を触媒として反応を行ったが、更に気相法酢化において触媒作用が比較的大きいことを認めている数種の塩を触媒として、同様の方法により酢化を行った。実験の条件および結果は第4表に示す通りで、CuCl₂を除いて反応はかなり円滑に進む。

第4表 種々の塩類触媒による酢化

(前処理液の塩濃度0.3N, 酢化浴の無酢濃度80容積%, 酢化65°C, 1.5時間)

塩の種類	CuSO ₄	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	SnCl ₂	CuCl ₂	Cu(CH ₃ COO) ₂
酢化度モル %	85.3*	62.7△	69.4△	43.5	16.5	35.9△

*はスフが浴に溶解したことを示し、△はスフが一部溶解したことを示し、△の酢化度は不溶部分に対する値である。

このように塩類を触媒としてビスコーススフを比較的すみやかに酢化することができるが、高酢化物は酢化がすみやかに進行する条件では酢化浴に溶解する傾向が大きい。

3. 酢酸エチル蒸気置換を行ったスフの塩類触媒による酢化

1において述べたように、酢酸エチルを抱有させたビスコーススフは、酢酸を抱有させたものより酢化され難く実際の目的には不適當であるが、酢化浴の繊維内部への侵入の様子をより明らかにするために、2と同様の方法により塩水溶液で前処理したスフの抱有

水分を酢酸エチル蒸気で置換後、無水酢酸とベンゼンの混合液中で酢化を行った。

ZnCl₂ を触媒として実験を行った結果は第5表に示す通りで、触媒濃度および浴の無酢濃度の増加に伴って酢化速度は上昇する。無酢濃度の減少に伴う酢化速度の低下度は酢酸蒸気置換スフにおけるよりも大きく、無酢の繊維内部への浸入速度がより大きく酢化速度を支配していることがわかる。

第5表 酢酸エチルと ZnCl₂ を抱有させたスフの酢化 (酢化 65°C, 3 時間)

ZnCl ₂ 濃度 mole/l	下記の無酢濃度 (容積%) における 酢化度モル%			
	100	90	80	60
0.5	82.9*	54.7	47.9	18.9
0.2	45.1	34.2	—	6.8

ZnSO₄ を触媒に用いて同様の実験を行った結果は第6表に示すようで、2 の場合と同様にスフ抱有 ZnSO₄ 濃度が高くなると、酢化速度がかえって減少する傾向が存在する。

第6表 酢酸エチルと ZnSO₄ を抱有させたスフの酢化

浴の無酢濃度	酢化温度	酢化時間	下記の ZnSO ₄ 濃度 (mole/l) における酢化度モル%		
容 積 %	°C	時	0.05	0.10	0.30
90	60	3	17.9	15.9	12.8
90	90	2	74.5	68.2	2.7

更に CuSO₄, Fe₂(SO₄)₃, Al₂(SO₄)₃, SnCl₂, SnCl₄, CuCl₂, Cu(CH₃COO)₂ 0.3N を抱有させたスフを酢化したが、2 の場合と同様に CuCl₂ を除き酢化は比較的すみやかに進行する。

4. ベンゼン蒸気置換を行ったスフの塩類触媒による酢化

第1.2 報および本報の1において述べたように、ベンゼンを抱有させたスフは硫酸あるいは過塩素酸触媒により酢化を行うことが困難である。ベンゼンと ZnCl₂ または ZnSO₄ を抱有させたスフについても、浴の無酢濃度を 80~100 容積%, 温度 70~95°C に変更して数時間反応を行ったが、酢化はいずれも 10% 程度以下しか進まない。

既述のように、スフにベンゼンのように無水酢酸との親和性の少ない溶剤を抱有させると酢化され難いが、

酢酸のように無酢との親和性の大きい溶剤を抱有させると酢化されやすい。この考えによるとベンゼンを抱有させた場合でも、これに無酢との親和性の大きい塩を抱有させると酢化浴の繊維内部への浸入が容易になり、酢化が円滑に進行することが予想される。酢酸カリは無水酢酸に対する溶解度が大きく、かつ高温、高濃度では触媒能も大きいので、これとベンゼンを抱有させたスフを無酢とベンゼンの混合液中で酢化を行った。実験の条件および結果は第7表に示す通りで、抱有水をベンゼン蒸気により置換を行ったスフでも比較的酢化されやすい。

第7表 溶剤と酢酸カリを抱有させたスフの酢化 (酢化浴の無水酢酸濃度 90 容積%)

前処理液の触媒濃度 %	30	"	50	"	"
置換蒸気の種類	ベンゼン	酢酸	ベンゼン	酢酸エチル	酢酸
酢化温度及び時間	85~90°C, 3hr	"	120°C, 1.8hr	"	"
酢化度モル %	37.6	47.6	30.6	43.2	60.1

この反応においてスフ抱有酢酸カリが酢化浴に溶け出して内部の濃度が減少することが予想されるので、酢化浴にも若干の酢酸カリを加え、前処理液の塩濃度、酢化浴の無酢濃度、反応温度を変更して実験を行った。結果は一括して第8表に示した。

第8表 ベンゼンと酢酸カリを抱有させたスフの酢化

前処理液の塩濃度 %	酢化浴の無酢濃度 容積 %	酢化浴の塩濃度 g/100cc	反応温度 °C	反応時間 時	酢化度モル %
5	30	2	60	2	31.1
10	"	"	"	"	33.7
50	"	"	"	"	34.2
0	"	9	"	"	12.9
10	"	"	"	"	33.9
30	"	"	"	"	26.1
50	"	"	"	"	32.9
"	"	"	"	3	47.0
"	60	"	"	"	39.4
0	90	9	120	2 $\frac{2}{3}$	17.3
10	"	"	"	"	84.7
50	"	"	"	"	85.2
"	"	5	"	"	95.3
"	"	2	"	"	74.6
"	"	9	"	1 $\frac{1}{2}$	73.4
"	80	"	"	"	54.5
"	60	"	"	"	50.9

第8表の結果から次のことがわかる。酢化浴に酢酸カリを少量加えると反応は甚だしく促進される。しかし酢化浴に多量の酢酸カリを加えてもあらかじめ酢酸カリを抱有しないスフは酢化され難く、スフ抱有酢酸カリが酢化浴の浸入を容易にしていることがわかる。スフ抱有酢酸カリは濃度を10%程度以上に増しても酢化速度はそれ以上はあまり上昇しない。この際高酢化繊維は酢化浴に膨潤はしているが溶解しないで繊維状を保ち、かつ損傷も少ない。酢酸カリの存在が酢酸繊維の溶解を抑制することは、古く Hess 等³⁾によって天然セルロースに対して認められている。

次に酢酸カリ以外の酢酸塩を用いて同様の実験を行った。結果は第9表に示す通りで、酢酸ソーダを用いる時は酢化は比較的進むが、他の塩を用いる時はわずかしかな進まない。酢酸ソーダは酢化浴によく溶解するが他の塩はほとんど溶解せず、この事実も無水酢酸と親和性の大きい触媒をスフに抱有させると、酢化浴の浸入を容易にし、したがって酢化を促進するという考えを支持する。

第9表 ベンゼンと種々の酢酸塩を抱有させたスフの酢化
(前処理液の塩濃度50%, 酢化浴, 無酢90cc
+ベンゼン10cc+塩9g, 酢化 65°C, 2.5時間)

酢酸塩の種類 酢化度 モル%	CH_3COONa	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}$	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$
	28.1	12.1	13.8	13.4

酢酸ソーダを触媒として更に若干の実験を行った結果は第10表に示す通りで、酢化速度は酢酸カリを用いた時よりやや小さいが、適当条件では1時間以内に酢化度60%程度に達する。

第10表 ベンゼンと酢酸ソーダを抱有させたスフの酢化
(酢化浴, 無水酢酸+酢酸ソーダ, 酢化120~130°C, 50分)

前処理液の塩濃度%	10	50	10	50
酢化浴の塩濃度 %	2	2	9	9
酢化度 モル%	53.4	46.3	63.1	66.3

5. 抱有水分を完全に蒸発させたスフの酢化

4において無水酢酸と親和性の大きい酢酸カリ等を抱有させると、一般には酢化され難いベンゼンを抱有するビスコーススフでも比較的円滑に酢化が行われる

ことを認めた。この考えにしたがうと、溶剤を抱有せず酢酸カリ等の固体触媒のみを抱有させたスフでも円滑に酢化されるのではないかと期待される。このような考えを確める目的で次の実験を行った。

スフを塩水溶液に浸漬、約2.5倍に圧搾後、120°Cで抱有水分をほぼ完全に蒸発させてから4と同様に酢化を行った。実験の結果は第11表に示すように、酢酸カリ等を抱有させると溶剤を抱有させなくても予想通りに円滑に酢化が行われ、しかも高酢化物でも繊維状を保持し損傷も少ない。

第11表 溶剤を抱有しないスフの酢化

前処理液の塩の種類及び濃度 (%)	酢化浴組成 (%)			酢化温度 °C	酢化時間 時	酢化度 モル %
	無酢	ベンゼン	塩			
CH_3COOK 0	95	0	5	120~130	3	11.0
" 10	"	"	"	"	0.5	87.6
" 50	"	"	"	"	0.5	88.2
" 5	99	"	1	"	1	13.3
" 10	"	"	"	"	1	60.9
" 50	"	"	"	"	0.5	85.6
" 10	95	0	5	65~70	2	11.7
" 50	"	"	"	"	"	81.0
" 10	57	38	"	"	"	14.1
" 50	"	"	"	"	"	69.3
CH_3COONa 50	91	0	9	120~130	5/6	67.1
" 10	"	"	"	"	"	62.1
" 50	98	"	2	"	"	47.3
" 10	"	"	"	"	"	35.3

この方法によると塩水溶液で前処理後抱有水を他の溶剤で置換する代りに蒸発させればよいわけであり、また繊維状を保持させるために稀釈剤が不要であり、反応終了後の繊維附着無水酢酸は乾燥空気を流通させることなどにより大部分回収が可能であるから、実際的にも考慮されるべき方法ではないかと思われる。このような酢化方法については更に別報において述べる。

総 括

ビスコーススフを水で前処理後、抱有水分を液状溶剤あるいは溶剤蒸気により置換してから、硫酸を触媒として液相法繊維状酢化を行った。酢化速度は抱有液の置換方法により余り影響をうけない。またスフを塩類水溶液で前処理後、含有水分を酢酸、酢酸エチルおよびベンゼン蒸気により置換してから酢化を行った。

酢化速度は抱有溶剤の種類以外に抱有塩の種類によっても相違し、硫酸亜鉛のような無水酢酸に対する親和性の小さい塩は酢化浴の繊維内部への浸入を妨げ、酢酸カリ等の無水酢酸に対する親和性の大きい塩は前者と逆の作用を有すると考えられる。酢酸カリ等を抱有させると、溶剤を抱有させなくても比較的すみやかに繊維状酢化が行われる。

第4報 綿糸の硫酸触媒による酢化

緒 言

著者等¹⁾は第3報までにおいてビスコース法人造繊維の液相法繊維状酢化について研究を行ってきたが、これに引き続いて綿糸の液相法繊維状酢化について研究を行つた。この問題に関してはすでに著者の一人桜田等²⁾により多数の研究が行われ、このような酢化木綿が工業的にも興味があるであろうと述べられ、また反応機構の考察も行われている。近時アメリカ等において木綿の防腐蚀性、耐熱性等を向上させるために綿糸および綿布の液相法繊維状部分酢化が研究され、その工業化が企てられている³⁾。桜田等の以前の研究は主として綿花について行われたものであるが、綿糸を均一円滑に酢化することができれば、綿花を酢化するよりも実際のに有利な点が多いと思われるのでこれに関して実験を行った。

綿糸は綿花が紡績により集合したものであるから、単繊維間に酢化浴がすみやかに浸入すれば綿花とほぼ同一の速度で酢化されることが予想されるので、酢化浴の綿糸内部への浸入速度に影響をおよぼすと考えられる因子に特に留意して実験を行った。また第3報までにおいて、ビスコース法人造繊維の酢化速度は酢化前の繊維抱有液、酢化浴の稀釈剤、触媒の種類によりはなはだしく相違することを認め、このような酢化速度の差異の生ずる主原因は繊維抱有液と酢化浴の置換の難易であると考えた。この考えによると同じセルロース繊維でもビスコースと木綿では内部構造が異なるから、前述の諸因子の酢化速度におよぼす影響も自

著者の一人永井は東邦レーヨン株式会社より一時派遣されて本研究に従事した。

文 献

- 1) 桜田, 坂口; 本誌, 13, 194, 199 (昭32)
- 2) 桜田, 坂口, 鈴江; 本誌 7, 138, 140 (昭27) 等
- 3) K. Hess, C. Trogus; *Z. Physik. Chem.*, B15, 157 (1931)

ら相違することが予想される。この点に関しても実験を行い、液相法酢化の第一段階である酢化浴の繊維内部への浸入の機構について考察した。本報においては硫酸を触媒として反応を行った結果について述べる。

1. 実験方法の概要

東洋紡績製造の未精練糸をそのまま、あるいはこれを苛性ソーダ精練、漂白粉漂白したものを原料に供した。比較のため精製綿花および東邦レーヨンの捲縮スフについても若干の実験を行った。適当な溶剤に浸漬、圧搾して溶剤を含有させた綿糸を、無水酢酸、稀釈剤および硫酸よりなる乾燥綿糸の30倍量の酢化浴により酢化を行った。硫酸はあらかじめ無水酢酸と加熱してズルフォ酢酸として用いた。酢化綿糸はメタノール洗、水洗、水と煮沸を行って精製安定化し、常法により酢化度を求めた。

2. 原料綿糸の乾燥状態および酢酸前処理条件の影響

綿糸を液相酢化する場合、まずこれに適当な溶剤を抱有させて酢化浴が浸入しやすくすることが必要である。このような溶剤として木綿に対しては酢酸が有効であることが知られているが、原料綿糸の乾燥状態がことなると同一条件で酢酸前処理を行った後の膨潤状態、したがって酢化速度がことなることが予想される。これに関して実験を行った結果は第1表の通りである。

第1表 綿糸の乾燥状態の影響

精製20番綿糸; 水酢酸浸漬25°C, 1時間; 圧搾倍率3倍; 酢化浴の組成(容積%)
無酢15, ベンゼン85, 硫酸0.23; 酢化25°C, 3時間

番 号	1	2	3	4	5	6	7	8
乾燥状態	風 乾	1を飽和水蒸気中に一夜放置	CaCl ₂ デシケータ中に4日放置	65°Cで50時間乾燥	4を飽和水蒸気中に一夜放置	95°Cで5時間CaCl ₂ デシケータで4日乾燥	6を飽和蒸気中に3時間放置	6を室内に一夜放置
酢化度セル%	44.3	39.4	40.9	24.5	42.0	18.5	40.3	41.6