(昭和41年3月8日受理)

重合物による羊毛の防縮加工に関する研究

第1報 羊毛のポリウレタン加工法

倉敷紡績株式会社木曾川工場 坂 井 史 明
大阪大学工学部応用化学教室 小 森 三 郎

STUDIES ON SHRINK PROOFING OF WOOL WITH POLYMER, 1.
PROCEDURE FOR POLYURETHANE FINISH OF WOOL

By Chikaaki Sakai* and Saburō Komori**

*(Kurashiki Spinning Co., Ltd., Kisogawa Mill, Kisogawa-cho,
Haguri-gun, Aichi Prefecture, Japan)

** (Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Osaka University, Osaka, Japan)

Various methods were used in treating a worsted fabric and a yarn with urethane prepolymer (adduct) synthesized from polypropylene glycol (P.P.G.) and a little excess of tolylene diisocyanate.

Procedure I. Two-stage-treatment by using hexamethyl ene-diamine(H. M. D. A.) and adduct in CCl_4

Procedure II. The same as Procedure I, except that water was used instead of H. M. D. A.

Procedure III. First impregnated with ice cooled organic solution containing H. M. D. A. and adduct, and then open cured.

Procedure IV. First impregnated with CCl_4 solution of adduct, and then open cured.

Procedure V. The same as Procedure IV except that "closed cured in nitrogen" instead of being "open cured".

Among these, Procedure I, is the most commendable technique for obtaining unshrinkability of wool.

The effects of P.P.G. average molecular weights --- 400, 1000 and 2000 --- on polyurethane finished wool was investigated, and it was observed that with the increase of the molecular weight, the handle of the worsted fabric became softer and its shrink resistant property greater.

After the treatment, crease recovery of worsted fabric remains is unchanged but its strength became greater.

Yellowing caused by this polyurethane finish is small and it is not accelerated after the treatment.

(Received March 8, 1966)

1. 緒 言

羊毛を樹脂加工により防縮化する試みは数多くなされているが¹⁻⁴⁾、重合物を溶剤にとかして適用すると繊維相互の接合や点接を生じやすく触感を害するが、一方羊毛繊維表面を薄い膜で被覆してやれば防縮性もあり触感を害することも少ない。

その手法の一つとして界面重合の適応が考えられ米国農商務省西部研究所 Whitfield らによりポリアミド⁵⁾ ポリウレタン⁶⁾ ポリ尿素⁷⁾ ポリエステル⁷⁾ ポリカーボネート⁷⁾ 共重合物⁸⁾ について検討が行なわれ、ポリアミドと

ポリウレタン系列が他の系列よりも優れた耐収縮性を羊毛に付与し、共重合物も一般に両ホモポリマーと同ような効果があることが明らかにされた。

特にヘキサメチレンジアミンとセバコイルクロライドより得られるポリアミドが優れていて Wurlan の名の下に工業化されている⁹⁾。

しかしこれらの研究はすべてモノマーを用いていて、ポリウレタン系列についてはジアミンとビスクロロホルメートによつたものであつたので、われわれはプレポリマー法による羊毛繊維のウレタン加工について検討した。

最近 1965 年パリにおける国際羊毛研究会議の予稿を見ると Whitfield 一派が同様の研究¹⁰⁾を行なっていることを知ったが、しかし彼らの研究では羊毛繊維の反応性高分子加工の一部として取上げられているに過ぎず、プレポリマー利用によるポリウレタン加工に関しては簡単に述べられているのみであつたので、われわれはさらに詳細な研究を行ない、2, 3 の知見を得たので報告する。

2. 実 験

2.1 1 供試試料

2.1.1 Adduct の合成

原料ポリオールはポリプロピレングリコール (以下 PPG と略記) で日本油脂 KK の商品でユニオール D 400 1000, 2000 を窒素気流を通じつつ、5 mmHg, 120°C 5 hr 加熱して脱水乾燥を行なつた後反応の原料としたが、これらの OH 値は無酢-ピリジン法で求めるとそれぞれ 278.5, 113.5, 55.6 であり、これから求めた平均分子量は 403, 989, 2018 であつた (それぞれ PPG 400, 1000, 2000 と略記)。

トリレンジイソシアナート (TDI と略記) は 80% 2.4 異性体: 20% 2.6 異性体の混合物の市販試薬を乾燥窒素気流を通じつつ減圧蒸留し、初後留をのぞいた 118 ~ 120°C/10 mmHg の留分を用いた。

PPG と TDI の連結延長物—Adduct—の合成は乾燥窒素中でセパラブルフラスコに PPG を入れ、イソシアナート: 水酸基の比が 1.15 になるように算出した TDI をかきまぜながら 15 min で滴下し、30 min 後に温度を 80°C まで上げ 5 hr 反応させた後イソシアナート基をジブチルアミンを用いて定量し、この値を参考にしてさらに TDI を加えて混合物中の全イソシアナート含有量を調整し 30 min 反応を続行した。

2.1.2 羊毛試料

供試ソ毛織物

トロピカル 目付 177 g/m²

たて 番手 2/48 密度 52 本/25.4 mm

よこ 番手 2/48 密度 49 本/25.4 mm

供試手編毛糸

番手 4/19 より数 Z 240 T/m × S 140 T/m

供試ソ毛織物と手編毛糸はアルコール: ベンゼン 1: 1 混液中 1 週間浸せき後さらにソックスレー抽出器を用いて同溶剤で 8 hr 抽出し、水洗、風乾して用いた。

2.2 試験方法

縮充収縮率 ソ毛織物は 15×15 cm² の正方形に切断した後、10×10 cm² に鉛筆で濃くマークシラウンダオメータ 40°C セッケン 0.1% 水溶液中で所定の時間縮充させた後風乾し、マークした面積の元の面積に対する減

少率でもつて面積収縮率を示した。

手編毛糸は前報と同よう振とう型縮充試験器を用いて同じ方法で行つた¹¹⁾。

屈曲硬さ 45° カンチレバー法 ASTM D 1388—55T

しわ回復率 モンサント法 ASTM D 1295—53 T

破断強力 伸度 20°C R. H. 65% の条件下で東洋測器 KK 製万能型引張り試験器で延伸速度 20 mm/min 試長 50 mm 幅 5 mm の条件下で試験した。

3. 実験結果と考察

3.1 処理法の影響

PPG 2000 から合成した Adduct (NCO 5.818%) を用いて各種処法でソ毛織物を処理した。

処法 I

ヘキサメチレンジアミン (HMDA と略記) 0.5% 水溶液中に 40°C 3 min 浸せきした後 50% に絞り、つぎに Adduct の 2% 四塩化炭素溶液中に室温で 1 min 浸せき後取出し絞らずそのまま風乾し、さらに 100°C 2 hr キュアリングを行なつたものであり、この時の反応は下式に従うであろう。

Adduct 溶液は HMDA と速く反応し尿素結合を生じて連鎖延長が行なわれ、キュアリングにより尿素結合の一部と残留イソシアナート基が反応し、ビュレット結合が生じ分岐と架橋が行なわれるものと思われる。

なお、HMDA の水溶液は空気中の炭酸ガスと反応してカルバメートを生じるから¹²⁾、迅速に処理し、ジアミンを大気中の炭酸ガスにふれるのを最小にしなければならぬが、界面重合処理でのカルバメートの累積は処理効果にはほとんど影響しないといわれるし¹³⁾、またカルバメート自体不安定でキュアリング時に分解しアミンと炭酸ガスを生じるからあまり考慮しなくてもよいと考える。

処理 II

処法 I の HMDA 溶液の代りに水を用い、他は処法 I と同様の Adduct との二浴処理。

処法 III

HMDA と Adduct を

$$M = \frac{\text{HMDA のアミンのモル数}}{\text{Adduct 中の NCO 基のモル数}} = 1^{(14)}$$

になるようにメチルエチルケトンとジメチルホルムアミドの 50:50 溶液中で氷冷下に混合し、この溶液に浸せき後直ちに取出し 100°C 2hr キュアリングを行なった。

処法 III'

処法 III と同ようであるが、 $M=1/4$ で行なった。

処法 IV

供試羊毛を 105°C 4hr 乾燥し、さらに減圧下五酸化リン上 24hr 放置した後取出し、直ちに Adduct の 2% 四塩化炭素溶液中室温 1min 浸せき後 100°C 2hr キュアリングした。

この場合は空気中の水分によつて尿素結合が生じ、一部ビュレット結合も生成する。これらは後報の赤外吸収測定により明らかである。

処法 V

処法 IV と同よう供試羊毛を乾燥後 Adduct の 2% 四塩化炭素溶液中室温 1min 浸せき後、シールドチューブ中乾燥窒素下で 100°C 2hr クローズドキュアした。

これらの処理による重量増加率と縮充収縮率を表 1 に示したが、これよりいずれの処法によつても防縮効果が得られるが、特に処法 I の HMDA と Adduct の二浴処理が優れている。

これら処法のうち、工業的に利用可能な処法 I II IV に

Table 1. Effects of procedure of polyurethane finish of wool

Procedure	Weight Increase %	Shrinkage after washing for 5 hrs. %
Untreated	—	5.62
I	4.86	1.69
II	4.89	2.86
III	5.02	2.09
IV	4.28	3.08
V	5.54	3.47

Table 2. Effects of procedure of polyurethane finish of wool on the ratio of extraction with benzene.

Procedure	Wt. increase % before extraction	Wt. increase % after extraction	Extraction %	Shrinkage % before extraction	Shrinkage % after extraction
Untreated	—	—	—	—	5.62
I	2.24	1.94	13.5	2.31	2.97
II	1.99	1.39	30.0	2.79	3.47
IV	1.68	0.55	67.2	3.32	4.11

Shrinkage % : Area shrinkage after washing for 5 hrs with launder tester.

Extraction % : Soxhlet extraction with benzene for 5 hrs.

Table 3. Effects of solvent for adduct on amount of resin deposit on wool.

Solvent	Conc. of adduct in soln. %	Amount of resin on wool %
Tetrahydrofuran	0.2	0.49
"	0.5	1.21
Acetone	0.2	0.47
"	0.5	1.23
Ethylacetate	0.2	0.42
"	0.5	1.53
Toluene	0.2	0.49
"	0.5	1.41
Carbon tetra chloride	0.2	1.06
"	0.5	1.54

つきさらに Adduct (PPG 200 NCO 5.818%) の 0.5% 四塩化炭素溶液を用いて処理し、処理羊毛をベンゼンにてソックスレー抽出器 5hr 抽出し、抽出前後の縮充収縮率を求めた。

結果は表 2 であるが、空気中の水分だけでは Adduct の末端イソシアナート基が未反応のまま残存するものが多く、網目構造が完全でなく多く抽出される。

水-Adduct の二浴処理では抽出率が 30% にもなり、抽出による防縮効果の低下も大きい。処法 IV ではさらに悪い。

これに反し HMDA-Adduct の二浴処理では抽出率も小さく、防縮性も連鎖延長と網状化が繊維表面で行なわれるため樹脂の繊維への付着性がよく耐久性に富んでいる。

HMDA-Adduct 処理の順序を逆にして Adduct-HMDA の二浴処理を行なうと、抽出率は 30.3% で抽出前後の収縮率はそれぞれ 2.56% と 3.38% になり、HMDA-Adduct 処法 I の場合より防縮性が悪くなるが、これはアミンとイソシアナートの反応が繊維表面でなく、繊維上に付着した Adduct 表面で行なわれるため繊維への接着が悪くなつたものと思われる。

3.2 溶剤の影響

処法 I による HMDA と Adduct の二浴処理で、Adduct の溶剤を変えて処理し、重量増加率を求めると表 3 のようになり、四塩化炭素を用いた場合がもつとも多く樹脂が付着している。

この処理はすべてソ毛織物を用いて行なつたが、供試織物自体縮充収縮率が小さいため、溶剤の縮充性へ

の影響が明りようでなかつたので手編毛糸を用いて同よう処理をし、Adduct の濃度を変えて樹脂付着量を調整した後、振とう型縮充試験器¹¹⁾により水中 20°C 1 hr 縮充を行なった。

結果は図 1 のように使用した溶剤によつてかなり収縮率の差が認められ、四塩化炭素がよい結果をもたらすがこれは主として水溶液相と非水溶液相の界面条件の差や有機溶剤の揮発性、溶剤の Adduct 溶解能、粘度、繊維表面での拡散性らに基づくものである。

毛編毛糸処理では PPG 2000 の Adduct を用いた処法 I の処理では、未処理毛糸が約 60% の収縮率を示すような条件下でも 3% の樹脂を付着させるだけで 3% 以下の収縮率に防縮可能であるが、織物ではこれに比較してあまり効果的でない。

これは樹脂の付着状態が織物処理では組織が密なため重合物の拡散が十分でなく、繊維組織の表面で主としてスポットウェルディングが起こり、まったく樹脂の付着していない部分が多いが、一方繊維密度の粗い手編毛糸ではトップ処理の場合と同ようスケールマスキングが主であり、したがって繊維全体が樹脂で被覆されやすく、この差が縮充操作中での収縮率の差となつて現われたものである。

3.3 PPG 分子量と樹脂付着量の影響

分子量の異なる PPG から合成した Adduct を用い、処法 I に従い HMDA との二浴法で樹脂付着量 Adduct を溶液濃度を調節してそれぞれ 3 段階に変えることにより、処理した織物の性質から PPG 分子量と樹脂付着量の影響を求めた。

結果は表 4 のように屈曲硬さは PPG 1000 と 2000 の比較では分子量の増加につれて柔らかくなり、樹脂そのものの硬さの傾向と一致する。しかし PPG 400 のは

Fig. 1. Effects of solvent for adduct on shrinkage of polyurethane finished wool. (hand knitting yarn)

- Tetrahydrofuran
- Acetone
- △ Ethylacetate
- Toluene
- Carbon tetrachloride

うが逆に 1000 や 2000 よりも柔軟な結果が得られ矛盾しているが、これは 400 では繊維上の樹脂の拡散が十分でなく塊状をなして付着し、そのため羊毛自体の柔軟さが出現したものと考えられるが、この場合は手触りはざらつていて最も硬く感じられる。

各樹脂ともその付着量が増すと硬くなるが、エポキシポリアミド、ポリウレタンの樹脂加工織物と比べると触感には柔らかく、エーテル結合の柔軟性が現われている。

しわ回復率はジアミンとビスクロロホルムを用い

Table 4. Effects of molecular weight of P.P.G. used for adduct on the physical properties of polyurethane finished wool in Procedure I.

P. P. G. $\bar{M}$	Adduct NCO %	Conc. of Adduct in CCl_4 (%)	Weight Increase (%)	Flexural rigidity mg-cm		Crease Recovery %		Fabric break strength (kg)		Elongation %	
				Warp	Weft	Warp	Weft	Warp	Weft	Warp	Weft
400	4.875	0.2	1.86	60.9	60.9	90.5	87.3	3.29	3.20	56.0	49.6
"	"	0.3	2.46	66.7	73.0	87.2	85.4	3.45	3.68	56.0	51.2
"	"	0.5	5.48	66.7	86.6	87.1	84.0	3.63	3.66	59.2	51.2
1000	5.051	0.3	1.43	86.6	79.7	90.2	89.4	3.11	3.48	56.8	53.6
"	"	0.5	2.26	94.1	101.9	88.3	88.2	3.48	3.55	59.2	52.8
"	"	1.0	4.26	94.1	110.1	87.0	88.1	3.76	3.56	58.4	48.8
2000	5.818	0.5	1.45	66.7	73.0	89.0	88.8	3.44	3.22	56.0	51.2
"	"	1.0	2.82	73.0	73.0	88.2	88.1	3.50	3.57	60.8	47.2
"	"	2.0	4.60	88.9	110.1	87.3	87.6	3.63	3.61	60.0	48.8
Untreated	—	—	—	50.0	47.1	85.7	90.0	3.20	3.25	58.4	51.2

Table 5. Effects of molecular weight of P. P. G. used for adduct and amount of resin on the shrinkage of polyurethane finished wool in Procedure I

P. P. G. $\bar{M}$	Adduct NCO %	Conc. of adduct in CCl_4 %	Weight increase %	Cumulative area shrinkage. % 1 hr. washes.				
				Wash 1	Wash 2	Wash 3	Wash 4	Wash 5
400	4.875	0.2	1.86	2.93	5.52	6.06	7.12	8.56
"	"	0.3	2.46	3.03	5.91	6.30	6.05	8.08
"	"	0.5	5.48	2.34	4.89	5.46	5.62	7.22
1000	5.051	0.3	1.43	2.04	4.69	5.82	6.64	7.17
"	"	0.5	2.26	0.50	2.56	2.98	4.80	5.87
"	"	1.0	4.26	0.56	2.00	3.67	4.26	4.80
2000	5.818	0.5	1.45	1.35	4.24	4.35	5.67	6.96
"	"	1.0	2.82	0.80	3.12	3.81	4.87	5.66
"	"	2.0	4.60	0.75	1.84	2.84	3.62	4.21
Untreated				5.33	7.75	8.99	10.42	11.83

Table 6. Effects of NCO % of adduct on the shrinkage of polyurethane finished wool.

Adduct NCO %	Wt. increase before extraction (%)	Wt. increase after extraction (%)	Extraction with benzene (%)	Area shrinkage	
				before extraction (%)	after extraction (%)
1.818	3.34	1.90	43.2	3.30	3.89
5.818	2.24	1.94	13.5	2.31	2.97
10.148	2.15	1.94	9.6	1.97	2.06
Untreated					5.62

Area shrinkage (%) after washing for 5 hrs.

た界面重合処理の場合と同よう⁶⁾、処理による効果はほとんど認め難い。

破断強度は付着量の多い場合のいずれの Adduct でもわずかに増加するが伸度は大差がない。

これはスケールマスキングやスポットウェルディングが行なわれている程度が比較的小さいため、未処理との差が明りょうでなかつたものであろう。

参考までに PPG 2000 の Adduct で付着量を 29.3% にすると破断強度はたて方向 4.50 kg よこ方向 4.25 kg に増加し、伸度もそれぞれ 73.8% と 60.2% に増加しウレタンの影響が出現する。

処理布の縮充収縮率は表 5 のように PPG 分子量の小さいほうが大きく、したがって防縮性が悪いわけであるが、これは PPG 400 では付着した樹脂が大きな塊状をなして縮充操作中に脱落するが、一方 PPG 1000, 2000 では薄い膜を形成したり、スポットウェルディングし、したがって脱落し難いためであらう。

この結果は同種の樹脂では柔軟なもののほど良結果が得られるという Steiger の説¹⁵⁾に合致する。

各 Adduct とも樹脂付着量の多いほうが収縮率は小さ

いが、これはスケールマスキングやスポットウェルディングの可能性の増加による縮充期間中の繊維相互間の位置の移動が制約されたためと推察される。

3.4 NCO % の影響

HMDA と Adduct の二浴処理では Adduct の末端イソシアナート基は HMDA と反応し羊毛繊維へのグラフトはほとんど行なわれず、ここで生じた尿素結合にさらに未反応

イソシアナート基が反応してビュレット結合が生じ架橋が行なわれると考えると、NCO % の大きい Adduct はこの網状化の可能性が大なわけであるから、処理した繊維の溶剤抽出により抽出される樹脂量は少ないと推定される。

PPG 2000 より生成した NCO % の異なる Adduct を用いて処法 I による二浴処理を行なつた後、ソックスレー抽出器を用いてベンゼンで 5 hr 抽出した結果は表 6 のように NCO % の大な方が抽出率も小さく、また抽出前後共縮充収縮率が小さい。

抽出前の樹脂付着量は主としてその溶液粘度の影響により NCO % の大きいほうが少なくなつたものであろう。

樹脂自体の粘度は Brookfield Engineering Laboratory Inc. の Model LVF Synchro-electric Viscometer で 30°C にて測定した結果、NCO 2.502% Adduct で 13,100 cps, 5.356% は 6,600 cps, 10.678% は 1,550 cps であつた。

3.5 キュアリング温度と時間の影響

ポリウレタン加工後のキュアリング温度と時間が処理

Table 7. Effects of curing temperature and time on the shrinkage of polyurethane finished wool

Curing time (min)	80°C	100°C
0	2.94%	2.94%
10	2.31 "	2.14 "
30	2.05 "	1.82 "
60	1.78 "	1.91 "
120	1.99 "	1.88 "
180	2.02 "	1.97 "

Area shrinkage (%) after washing for 5 hrs.

Table 8. Yellowing of polyurethane finished wool.

Drying time at 100°C (min)	Untreated	Procedure I	Water-rinsed after treatment in procedure I
0	40.2	48.4	46.9
5	40.9	48.5	48.2
15	44.0	49.6	48.4
30	46.3	51.7	49.3
60	46.9	52.8	50.9
120	49.0	55.3	52.1

Yellowness Index

羊毛の縮充収縮率におよぼす影響を調べるため、処法 I にしたがって処理した織物のキュアリング時間と温度を変えたものの縮充収縮率を求めた。

結果表 7 で明らかなように、キュアリングにより防縮性の向上が認められるが、これはこの間にビュレット結合生成反応が進行したためと推察される。しかし長時間のキュアリングは必要でなく、100°C では 30 min で十分である。

3.6 黄変について

ウレタン加工において問題になるのは黄変である。しかしながら本処理のように羊毛重量に対して樹脂付着量 3% 程度の使用で十分効果がある場合にはあまり問題にはならない。

この処理による黄変を求めるため処法 I による二浴法で PPG 2000 より得た Adduct (NCO 5.210%) を用いて織物を処理した後風乾し、日立自記分光光度計 EP R II 型で波長域 400~700 mμ の反射率を記録させ、Norton と Nicholls の方法¹⁶⁾により黄変指数を求めた。

$$\text{黄変指数} = \frac{R_{650} - R_{425}}{R_{550}} \times 100$$

R_{650} : 650 mμ における反射率

R_{425} : 425 mμ における反射率

R_{550} : 550 mμ における反射率

なお熱変成をみるため 100°C でキュアリングし経時変

化を調べたが、繊維上の残存ジアミン溶液はアルカリ性のため羊毛のアルカリ損傷や黄変をもたらすので¹⁷⁾処法 I による処理後一部水洗した。

結果は表 8 で明らかなように、処理によつてある程度黄変するが肉眼判定ではあまり目立たず、一方熱処理を行なうとむしろ羊毛自体の黄変が大きく、ウレタンの熱変成による黄変は本試験条件ではほとんど認められず、処理後の水洗の効果もあらわれている。

4. 総 括

羊毛繊維のポリウレタン加工を各種の方法で行なつた結果、HMDA 水溶液に浸せき後 Adduct の四塩化炭素溶液に浸せきする二浴処理が、処理羊毛の防縮性に優れ、ベンゼンで抽出される分率が少ないことから架橋反応が多く行なわれていると推察される。

Adduct の原料 PPG 分子量のポリウレタン加工羊毛への影響は、HMDA-Adduct 二浴処理では芳香核の含有率が多く分子鎖易動性にとぼしいなどの理由で、樹脂が塊状で沈着する PPG 400 の場合をのぞいては、分子量の増加につれて柔軟になり防縮性も向上する。

処理織物の破断強力は樹脂付着量の増加につれて増すが、PPG 分子量の影響は顕著でない。

Adduct のイソシアネート基含有率が増加するとより多く架橋し、防縮効果もよい。

ポリウレタン加工により羊毛は黄変するが、処理後水洗しキュアリングを短時間で止めれば肉眼ではあまり目立たない。

〔付 記〕

本研究を行なうにあたり種々のご配慮をいただいた倉敷紡績大畑常務取締役、粘度の測定に協力していただいた同社技術研究所のかたがたに謝意を表す。

文 献

- 1) W. von Bergen; "Wool Hand book", Interscience Publishers, London p. 290 (1963)
- 2) R. W. Moncrieff; "Wool shrinkage and its Prevention" National Trade Press London, p. 373. (1953)
- 3) W. J. Onions; "Wool. An Introduction to Its Properties, Varieties, Uses and Production" Ernest Benn Ltd London p. 248 (1962)
- 4) C. Earland, P. Alexander, F. Hudson; "Wool its chemistry and physics" Chapman & Hall Ltd. London, p. 46 (1963)
- 5) R. E. Whitfield, L. A. Miller, W. L. Wasley; *Text. Res. J.*, 31, 704 (1961)
- 6) R. E. Whitfield, L. A. Miller, W. L. Wasley; *Text. Res. J.*, 32, 743 (1962)
- 7) R. E. Whitfield, L. A. Miller, W. L. Wasley; *Text. Res. J.*, 33, 440 (1963)

- 8) R. E. Whitfield, L. A. Miller, W. L. Wasley ;
Text. Res. J., 33, 752 (1963)
 - 9) W. Fong, J. F. Ash, L. A. Miller ; *Am. Dyestuff Reprtr.*, 52, 160 (1963)
 - 10) W. A. Wasley, A. G. Pittmann, R. E. Whitfield,
D. E. Remy ; *Proc. Inter. Wool Textile Res. Conf. Paris III* 284 (1965)
 - 11) 坂井 ; 織学誌, 20, 243 (1964)
坂井, 小森 ; 油化学, 12, 299 (1963)
 - 12) L. Segal, F. V. Eggerton ; *Appl. Spectroscopy*, 15, 112 (1961)
 - 13) W. Fong, J. F. Ash, L. A. Miller ; *Am. Dyestuff Reprtr.*, 52, 33 (1963)
 - 14) 横山 ; 工化, 63, 198 (1960)
 - 15) F. H. Steiger ; *Am. Dyestuff Reprtr.*, 50, p. 97 (1961)
 - 16) G. P. Norton, C. H. Nicholls ; *J. Textile Inst.*, 81, T 1183 (1960)
 - 17) W. Fong, R. E. Whitfield, L. A. Miller, A. H. Brown ; *Am. Dyestuff Reprtr.* 51, p. 325 (1962)
-