総説

多色染めナイロンについて

阪田 規*・佐々木昭夫**

1. はじめに

現在一般に市販されているナイロン6または66繊維は、酸性染料、含金染料、分散およびクローム染料に易染であるが、一部を除いたカチオン/塩基性染料にはほとんど染まらない。最近、ナイロンの染色性を変化させる工夫がいろいろ行なわれ、内外の各社より通常のナイロンとは異なる染色特性をもつものが開発されつつある。それは、組成を変化するか、重合および紡糸工程中で何らかの化学的処理を施すか、できあがった繊維に適当な処理を施すか、染色性改質剤を単にブレンドするかなどその方法は多種多様にわたっている。多色染めナイロンの定義については明確ではないが、通常のナイロンと異なった染色特性をもつものとするならば、提案されているこの種のナイロンの種類はおびただしい。ここでは最近とくに注目されているカチオン/塩基性染料に易染、酸性染料にほとんど染まらない、または逆に酸性染料に濃色に染まるナイロン6および66に重点をおいて記述したい。このような多色染めナイロンは、ピース染色法により同浴で簡単かつ経済的に多色または濃淡効果を発揮することが可能であり、カーペットおよび衣料用ナイロンとして将来が期待されているものである。

2. Differential Dyeing

多色染めナイロンについて記述する前に、differential dyeing について説明したい。それは多色染めナイロンがこの染色方法において、もっとも特色を発揮するためである。この differential dyeing については Monsanto, Du Pont などより報告¹⁻⁷⁾が出ているが、ピース染色法により同浴で多色または濃淡効果の得られることは大きい利点である。すなわち糸染め法を用いなくても多色または濃淡効果が得られるわけで、ユーザーの要求に応じ

るため各種の色調の糸を用意する必要もなく、価格と時間の節減への大きい利点をもっている。

例えば、多色染めナイロンとしてカチオン/塩基性染料に易染で酸性染料に難染のナイロン(cationic dyeable, acid-dye-resist), 酸性染料によって濃色に染まるナイロン(deep dyeing)の両種をとりあげ、これを regular ナイロンと組み合わせ、三者により適宜構成される織編物はピース染色法により次のような効果を発揮する。

(1) Color and White. cationic dyeable ナイロンと deep dyeing ナイロンを組合わせた織編物を酸性染料で染めると、cationic dyeable ナイロンは白地のまま残る。cationic dyeable ナイロンの酸性染料に染まらない特性を用いたものである。

(2) Two Color Effect. cationic dyeable ナイロンと deep dyeing ナイロンを組合わせた織編物を酸性染料とカチオン/塩基性染料を同一浴に入れた染浴でピース染色すると、cationic dyeable ナイロンはカチオン/塩基性染料に、deep dyeing ナイロンは酸性染料によってそれぞれの色調に判然と染め分けられ、互いに他を汚染することはない。これは cationic dyeable ナイロンが酸性染料で汚染されることなくカチオン/塩基性染料によってのみ染まり、deep dyeing ナイロンがカチオン/塩基性染料で汚染されることなく酸性染料にのみ染まる特性を用いたものである。

(3) Two Colors and White. cationic dyeable ナイロン, deeping dyeing ナイロンおよび regular ナイロンの三者を組合わせた織編物の発色状態の一例を表1に示す。

(4) Three Colors. (3)と同じ組合わせを用い、染料を適当に選ぶと同浴で表2のように三色の効果を出すことも出来る。

このような color effect を得るためには多色染めナイロンを用いず、たとえば本質的に染色性の異なるナイロンとエステル⁸⁾の組合わせなども考えられる。しかし実際には収縮特性などの素材自身のもつ物理的性質が異なるため、puckering などのトラブルがしばしば認められ

Different Dyeing Types Nylon

* HIROSHI SAKATA ユニチカ(株)中央研究所主任
部員・工博

** AKIO SASAKI " 主任部員

表 1 多色染めナイロンを用いた Two Colors and White 効果の一例

	Dye	Regular Dyeing Nylon	Deep Dyeing Nylon	Cationic Dyeable Nylon
First Effect	Acid Blue	Lt. Blue	Blue	White
Second Effect	Acid Red	Lt. Blue	Violet	White

表 2 多色染めナイロンを用いて Three Color 効果の一例

	Dye	Regular Dyeing Nylon	Deep Dyeing Nylon	Cationic Dyeable Nylon
First Effect	Acid Yellow	Lt. Yellow	Yellow	White
Second Effect	Acid Blue	Lt. Yellow	Green	White
Third Effect	Basic Red	Lt. Yellow	Green	Red

表 3 Cationic Dyeable ナイロンの製造法

内 容	改質工程	引用文献
粘度安定剤または共重合成分としてスルホン酸塩の結合した芳香族カルボン酸	重 合	3, 8~11)
粘度安定剤または共重合成分として 2-naphthoic acid dipotassium sulfate	"	12)
粘度安定剤として $\text{MSO}_3(\text{CH}_2)_n\text{-NH-R-COOR}'$	"	13)
共重合成分として 4,4'-diamino-3,3'-sodium sulfodiphenyl alkane	"	14)
" 4,4'-diaminostilbene-2,2'-disulfonic acid	"	15)
" ベンゼン核に $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{M}$ およびカルボキシ (またはアミノ基) の結合した化合物	"	16)
" N-(sulfoalkyl)-alkylene diamine	"	17)
" 2,4-diphenoxy-6-[p-(sodiumsulfo)phenyl amino]-s-triazine	"	7)
熔融状態のナイロンに上記物質添加	紡 糸	7)
N-acetylcaprolactam+propanesaltion+ CH_3COONa 添加	"	18)
スルホン化ポリスチレンのブレンド	"	19)
フェノール性 OH 基をもつポリアミドのブレンド	"	20)
2,4-diphenoxy-6-[p-(sodium sulfo) phenylamino]-s-triazine による繊維処理	後 処 理	21)
ナトリウム- α -スチレンスルホナートなどによるグラフト	"	22)
オキシウム化合物, ついでアミノスルホン酸による処理	"	23)

る。多色染めナイロンは物理的性質が通常のナイロンと同じであるため, このような問題は起こらない。

3. 多色染めナイロンの製造方法

多色染めナイロンの製造方法を分類すると

- 末端変性剤(粘度安定剤), 共重合成分または異種重合体のような改質剤の存在下で重合を行なう。
- チップまたは熔融状態で低分子化合物または異種重合体のような改質剤を添加して紡糸を行なう。
- 繊維の加工工程中で処理を行なう。

と大別される。a, b が原糸製造工程における改質であり, c が加工技術による改質である。後者についても多くの方法があるが, 本稿では主として原糸製造工程における染色性改質の技術について述べる。

また別の分類をすると

- 化学的反応による改質
- 単なるブレンドのような物理的改質に分けられる。

3.1 カチオン/塩基性染料に易染性ナイロン (cationic dyeable ナイロン)

これの製造方法を表3に一覧して示す。一般にカチオン/塩基性染料に親和性をあたえるためには, スルホン酸, スルフィン酸, ホスホン酸, カルボン酸またはこれらの塩をナイロン分子中に導入することが考えられるが, このうちスルホン酸が広く用いられる。

スルホン酸基を導入するためには, スルホン酸基をもつ粘度安定剤または共重合成分の存在下で重合することが多く提案されており^{8,7-17)}, このときの改質剤としては 3,5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸カリウム^{8,8-11)} が代表的である。Du Pont および Monsanto の製品は

これを用いているものと推定される。スルホン酸は通常 0.2~5 モル % が使用されるが、強い染色効果を望むなら多量の改質剤を用いる必要がある。粘度安定剤としてこのような多量の使用は、分子量の増大を困難とするので、共重合成分として使用する方が有利であろう。

紡糸工程における改質は、通常の重合方法によって得たナイロンチップに改質剤を単にブレンドして紡糸すれば良いので、工程が簡単で経済的に有利である。これにはスルホン化ポリスチレン、フェノール性水酸基含有ポリアミドなどのブレンド^{19,20)}があるが、紡糸延伸性と、得た繊維の性質に問題がある。われわれは紡糸時の熔融状態のナイロンに染色性改質剤を添加し、紡糸時の高温を利用して紡糸と同時に化学反応を惹起せしめ、ナイロンの改質を行なうことを検討している。この際改質剤としてはエクストルーダー中などの短い滞留時間のうちで反応が完結し得るような迅速な反応速度をもつこと、有害な副生物の生成や架橋反応などの紡糸延伸に障害となるような反応が起こらないことが必要である。シアヌル酸のフェニルエステル類がこの目的に有効であることを見出し、とくにカチオン/塩基性染料に易染性をあたえるためには、次式の 2, 4-diphenoxy-6-[*p*-(sodium sulfo)phenyl amino]-s-triazine などが非常に有効であることを見出した⁷⁾。これについては節をあらためて説明したい。

この物質はナイロン繊維の後処理においても使用でき

る²¹⁾。

3-2 酸性染料に難染のナイロン (acid-dye-resist)

酸性染料によるナイロンの染色機構はアミノ末端基における造塩である。これを防ぐための種々の方法が提案されており、それを表 4 に示す。改質の方法として、アミノ末端基が存在していても酸性染料の染着座席としての作用効果を発揮し得ないようにするものと、アミノ末端基そのものを少なくする方法がある。前者の方法は前節のスルホン酸塩を含有するナイロンが相当する。すなわち、ナイロンの分子中にスルホン酸塩が存在すると、酸性染料による染色時にアミノ末端基を極端に少なくする必要はなく、アミノ末端基に対して適当な量のスルホン酸塩を導入すればよい。Du Pont のベルギー特許 692666⁸⁾ には、ポリマー 1 g に対して 0.01~0.03 mmol のアミノ末端基、0.06~0.08 mmol のスルホン酸塩基が提案されている。

アミノ末端基自身を少なくする方法においては、アミノ末端基を 0.001 mmol/g 以下にする必要があり、これは重合時の改質ではかなり困難であり、紡糸または後処理による方が有利であろう。紡糸時に添加して使用するアミノ末端基変性剤としては表 4 に掲げた物質が提案されている²⁴⁻³⁰⁾。これらは紡糸中にアミノ末端基と反応するものと考えられる。

繊維の後処理によるアミノ末端基の低下については、 α -トルエンスルホアミド塩化シアヌル縮合物による処理³²⁾、アセチル化³³⁾などがある。

3-3 酸性染料によって濃色に染まるナイロン (deep dyeing ナイロン)

ナイロンは元来酸性染料によってよく染まるが、より濃色に染まる deep dyeing ナイロンを用いると、2 で述べた color effect をより広くすることができる。deep dyeing ナイロンの製造方法としてはアミノ基の増大が

表 4 Acid-Dye-Resist ナイロンの製造

内 容	改質工程	引用文献
スルホン酸塩基を含有	重 合	3, 7~17)
"	紡 糸	7)
ブチロラクトンの添加	"	4), 24)
N-アシル化合物の添加	"	25)
分子内酸無水物添加	"	26)
N-アセチルラクタム + NN' テレフタロイル- ϵ - ϵ -カプロラクタム添加	"	27)
N-フェニルフルイミド添加	"	28, 29)
イソシアナート付加物添加	"	29)
芳香族スルホン酸のアルカリ金属添加	"	30)
塩化シアヌルと α -トルエンスルホアミド縮合物による処理	後 処 理	31)
アセチル化	"	32)

表 5 Deep Dyeing ナイロンの製造方法

内 容	改質工程	引用文献
共重合によりナイロン分子中に三級窒素を含有せしめる	重 合	33)
<i>N</i> -アルキルピペラジン添加	"	34, 35, 36)
共重合成分として ピペラジン	"	37, 38)
" $H_2N(CH_2)_8-NR-(CH_2)_n-NR-(CH_2)_8NH_2$	"	39)
" ポリアルキレンポリアミン	"	40)
" $H_2NCH_2CH_2NHCH_2R-COOH$	"	41)
粘度安定剤として $H_2N \cdot (CH_2)_n - CH - (CH_2)_n$ NR—	"	70)
" $H_2NNHCORCOOR'$	"	71)
" $NN'-(bisaminopropyl) methylenediamine$	"	72)
塩基性窒素を含む粘度安定剤と架橋剤	"	73)
燐の各種酸添加	"	42)
phosphonic acid または誘導体の添加	"	43, 45)
phosphonium 塩添加	"	44)
phosphonic または phosphoric acid ester	"	5)
hexamethylene diammonium phenyl phosphinate+ε-カプロラクタム	"	46)
" " +β-トルエンスルホアミド	"	47)
燐酸の脂肪族ジアミン, hexamethylene diammonium-phenyl phosphinate	"	48)
Triphenyl phoshate+ヘキサメチレンジアミン	"	49)
<i>N</i> -amino methyl piperazine+phenyl phosphinic acid	"	50, 51)
<i>NN'</i> -bis(β-aminopropyl) piperazine+phosphonous acid	"	52)
<i>N</i> -amino propylmorpholine+hexamethylene diammonium phenyl phosphinate	"	53)
diethylene triamine+phosphoric または phosphonic acid ester	"	54)
RSO_3H 添加	"	55)
共重合成分として芳香族スルホンアミド	"	56)
ペンタエリスリトール添加	"	57, 58)
共重合成分として 2-イミダゾリドン	"	59)
共重合成分として $HOOC(CH_2)_2CH(OH)(CH_2)_8CONH(CH_2)_8NH_2$	"	60)
粘度安定剤としてヒドロキシアミン	"	61)
酸およびアミンの粘度安定剤の組合せ	"	62)
ポリ(<i>N</i> -ビニルアミド)とくにポリ(<i>N</i> -ビニルピロリドン)のブレンド	重合紡糸	63)
ポリアルキレンポリアミン添加	紡 糸	40)
poly(<i>N</i> -methyl triglycol adipamide) 添加	"	64)
ポリアミノトリアゾール添加	"	65)
ベンゼンスルホアミド添加	"	66)
<i>N</i> -ビニルピロリドンによるグラフト	後 処 理	67)
ビニルピリジンなどの放射線グラフト	"	68)
BF_3 エチラートついでジアミン処理	"	69)
オキシウム化合物ついでアミン処理	"	23)

代表的な方法であるが、粘度安定剤としてジアミンを用いると高い重合度のポリマーを得ることが難しく、紡糸時に発泡したり、紡糸口金より溶融ポリマーがしたたりたり、延伸が困難など多くの欠点が生じる。したがって deep dyeing ナイロンの開発にあたってはアミノ基の増大とともにかようなトラブルの対策も考えなくてはなら

ない。

表5には提案されている方法が示されている。

アミノ基を増加するためには、*N*-アルキルピペラジンなどの塩基性の強いアミノ基を主鎖または末端に導入する方法が多く提案されている。その他、燐酸, phosphonic acid またはこれらの塩やエステルのごとき燐化合

表 6 カーペット用 textured ナイロンヤーンの染色法による分類

染色法による分類	消費量 (百万 lb)	
	1966	1967
Solid color carpet (piece dyed)	135 (79%)	145 (75%)
Mutil color, space dyed or yarn dyed	25 (15%)	20 (10%)
" differential dyed	10 (6%)	30 (15%)
Total	170	195

表 7 Du Pont Antron 糸の分析

No.	性 能	アミノ末端基 (mmol/g)	カルボキシ 末端基 (mmol/g)	η_{rel}
824	Cationic dyeable	0.0016	0.1031	2.69
826	Regular	0.0293	0.0710	2.72
827	Deep dyeing	0.0581	0.0584	2.81
824	Ultra deep dyeing	0.1100	0.0423	2.62

表 8 Monsanto の多色染めナイロン糸の分析

タ イ プ	アミノ末端基 (mmol/g)	カルボキシ末端基 (mmol/g)	η_{rel}
J-03	0.048	0.123	2.28
N-03	0.099	0.051	2.69

物を添加するとポリアミドの塩基性が増大し、酸性染料への親和性が向上する。*N*-アルキルピペラジンなどと燐化合物の併用によりナイロン 66 の染色性をナイロン 6 程度にまで増大する方法が Monsanto 社の一連の特許^{38,46,47,50,51)}に提案されているが、その際 ϵ -カプロラクタムを併用すると染色速度の増大とともに糸につやをあたえ、トルエンスルホンアミドなどを併用すると延伸性の不良化を防ぐことが報告されている。塩基性窒素有する粘度安定剤を多量に用いると分子量が低く、物理的性質が低下するが、その欠点を防ぐため多官能の枝分れ剤を併用する方法⁷³⁾もある。重合時にスルホン酸またはそのジアミン塩を添加する方法⁶⁵⁾もあるが、その機構は重合中におけるジアミンの逃出的防止と推定されている。

紡糸時の変性としてはポリ (*N*-ビニルピロリドン) などの *N*-ビニルアミドのポリマー⁶⁸⁾、ポリアルキレンポリアミン⁴⁰⁾、ポリアミノトリアゾール⁶⁵⁾など各種ポリマーのブレンドがある。その他、紡糸時にベンゼンスルホンアミド⁶⁶⁾をブレンドすることにより末端アミノ基を増加せしめる方法もある。

4. 多色染めナイロンの開発状況

多色染めナイロンは最初カーペット用に開発され、衣料用にも用いられるようになった。米国のカーペット用

の textured nylon フィラメントヤーンの染色法による分類を表 6 に示すが、differential dyeing によるナイロンは伸長しつつある。前節にも述べたように染色性を改良する試みは多くあるが、実用化されているものは比較的少なくカチオン/塩基性染料に易染性ナイロンとしては、3,5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸カリウムを共重合成分として使用するもの、酸性染料によって濃色に染まるナイロンとしては重合時にアミンまたは燐の化合物を添加する方法が主なものであろう。以下に二、三のメーカーの製品について説明する。

4.1 Du Pont 社

Du Pont はカーペット用の多色染めナイロンフィラメントとして 820 番台と 840 番台を製造し、前者はポリエチレングリコールをブレンドすることにより防汚性も併せてあたえ

ている。その分析値は表 7 の通りであり、赤外線スペクトル、発光分析、化学分析などより 3, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸カリウムを共重合成分または粘度安定剤として用いたものと考えている。短繊維にもこれらに相当する銘柄がある。

4.2 Monsanto 社

衣料用として cationic dyeable (acid-dye-resist) の J-03, deep dyeing の N-03 があり、その分析値を表 8 に示す。またカーペット用 Cumuloft にも易染性のものがある。

4.3 その他

Allied は 3 本の多色染め糸を合糸したものを、Tri-Dye の名称のもとに 1966 年 11 月に公表したが、color contrast が充分でなく製品は出回っていないようである。

Enka は Allied と同じ時期に 1040 デニール、68 フィラメントの disperse dyeable acid-dye-resist type と disperse and acid dyeable の 2 種を合糸延伸し、texture 加工をしたものを発表しているが、これも現在出回っていないようである。

その他 Glanzstoff, I.C.I. より cationic dyeable ナイロンが出ている。

5. シアヌル酸フェニルエステルを用いた 染色性の改良

われわれはナイロンの紡糸時に反応性物質を添加し、熔融状態のポリアミドの末端基を化学的に変性することにより、性質を多様に変化せしめる目的のもとに一連の検討を行なった。代表的な添加物質およびナイロンとの反応様式を次に示す。

[I]を用いるとアミン類が副生し、ナイロンの耐光性が不良となる。[II]のシアヌル酸のフェニルエステル (Triphenoxy-s-triazine) はそれ自体はかなり安定な物質でありながら、熔融状態のナイロンのアミノ末端基とは迅速に反応し、副生するフェノールは紡糸ノズルより容易に気化逃出するので悪影響がない。それは、通常の方法で製造したナイロンのチップに、Triphenoxy-s-triazine を添加して紡糸するという非常に簡単な操作によってアミノ末端基を変性することが可能で、酸性染料に対し難染化することができる。シアヌル酸は三官能物質なので、そのうちのまたは二個の官能基をナイロンのアミノ末端基と反応し得るようフェニルエステルの形とし、残りの官能基には染色性、帯電防止その他の改質の機能を発揮せしめるようにするなら、ナイロンの改質に新しい分野が開けよう。この一つの例が次式で示す 2,4-diphenoxy-6-[p-(sodium sulfo) phenylamino]-s-triazine の添加であり、その結果、酸性染料に染まらないばかりでなくカチオン/塩基性染料に対して高い親和性をもつナイロンが得られる。

第1図 平衡染着量と平衡染着濃度の関係
(— 97°C 80°C)

この糸の Sumiacryl Blue 3 R (C.I. Basic Blue 47) による染色結果によると、その染色等温曲線は図1に示すように典型的な Langmuir 型であり、飽和値は 3.5×10^{-5} mol/g 繊維で、理論的に計算される染着座席 3.0×10^{-5} mol/g 繊維にはほぼ近い値である。熱力学的に計算した親和力は 97°C で 13 kcal/mol で、アクリル繊維のカチオン染料に対する値 (約 10 kcal/mol) に近い。染色熱は 11.5 kcal/mol と計算され、酸性染料の普通のナイロンに対する染色熱 18 kcal/mol よりもやや低い。以上の結果より、この糸へのカチオン染料の染着はイオン結合によるものであり、アクリル繊維へのカチオン染料の染着と類似したものと推定される。

シアヌル酸のフェニルエステルとナイロンのアミノ末端基との大きい反応性は、それがエステルというよりシアヌル酸とフェノールという一種の酸との酸無水物と考えることにより説明される。

シアヌル酸は三官能性である。したがって triphenyl cyanurate, すなわち triphenoxy-s-triazine はナイロンのアミノ末端基と次の機構によって反応する。

- 4) Am. Enka, U. S. P., 3328341 (1967)
- 5) Glanzstoff, Ger. P., 1260429 (1968), 1100239 (1968)
- 6) Kuhlmann, Fr. P., 1495549 (1968)
- 7) ユニチカ, Fr. P., 1574077 (1969)
- 8) Chemstrand, Monsanto, 昭 37-14646, 昭 37-14647, U. S. P. 3039990
- 9) Du Pont, U. S. P., 3184436 (1965)
- 10) Bayer, Belg. P., 665048
- 11) 東レ, 昭 44-29992
- 12) Monsanto, 昭 44-1236 (1969), Neth. Appl. 6505840 (1965)
- 13) Bayer, Belg. P., 714849 (1968)
- 14) Bayer, Belg. P., 659393 (1965), 665506 (1966)
- 15) Bayer, Ger. P., 1248220 (1967)
- 16) Glanzstoff, U. S. P., 3238180 (1966)
- 17) Bayer, Belg. P., 659392 (1965), 663930 (1966)
- 18) Algemene Kunstzijde Unie N. V., Neth. Appl., 6713532 (1968)
- 19) 東レ, 昭 43-24229, 昭 44-22553
- 20) Eastman Kodak, U. S. P., 3161608 (1964)
- 21) ユニチカ, 昭 45-30072
- 22) Dow, 昭 39-14836
- 23) Ciba, 昭 42-13621, Belg. P., 659960 (1965)
- 24) Algemene Kunetzijde Unie N. V., Neth. Appl., 6406128 (1964)
- 25) Onderzoeking, Ger. P., 6412869
- 26) ユニチカ, 昭 43-544 (1968)
- 27) Research N. V., Belg. P., 671788 (1965)
- 28) ユニチカ, 昭 45-6942
- 29) ユニチカ, 特願昭 40-74092, 特願昭 41-2913
- 30) Monsanto, Belg. P., 706607 (1968)
- 31) Kuhlman, 昭 44-30039
- 32) 橋本; 織学誌, 14, 484 (1958)
- 33) Du Pont, U. S. P., 2274831
- 34) Du Pont, U. S. P., 3370044 (1968)
- 35) Monsanto, 昭 42-6664, Belg. P. 653067
- 36) 鐘淵紡績, 昭 35-17698
Brit. Nylon Spinner, Bgl. P. 660970
- 37) 東工試, U. S. P., 3259606 (1966)
- 38) 工技院, 昭 38-23046
- 39) Bayer, 昭 41-675, Neth Appl. 6401278
- 40) 倉レ, 昭 43-15587
- Glanzstoff, Belg. P. 677103 (1966)
- 41) 森本, 昭 39-5798
- 42) I. C. I., Brit. P., 1113824 (1968)
- 43) I. C. I., Belg. P., 682536~682538 (1966), 昭 43-30996, Monsanto, U. S. P., 3254059, 3235534
- 44) Brit. Nylon Spinners 昭 43-17000, Belg. P., 665171
- 45) I. C. I., Neth. Appl., 6608761
- 46) Monsanto, 昭 42-7070, Belg. P., 653066
- 47) Monsanto, 昭 42-6670, Belg. P., 651717 (1965)
- 48) I. C. I., 昭 44-23342
Du Pont, Belg. P., 697798 (1967)
- 49) Algemene Kunstzijde Unie N. V., Neth. Appl., 6713532 (1967)
- 50) Monsanto, 昭 42-6672, U. S. P., 3300448
- 51) Monsanto, 昭 42-6671, U. S. P., 3296216, Belg. P. 652865
- 52) I. C. I., Brit. P., 1137141
- 53) Du Pont, 昭 44-908, Belg. P., 713732
- 54) Glanzstoff, 昭 42-2585, Belg. P., 677106 (1966)
- 55) Monsanto, 昭 38-20994
- 56) I. C. I., Brit. P., 710041
- 57) Monsanto, U. S. P., 3304290 (1967)
- 58) Monsanto, 昭 43-16669, U. S. P., 3296215, Belg. P., 657766
- 59) 東洋紡, 昭 44-24112
- 60) 東邦レ, 昭 31-9997
- 61) Du Pont, U. S. P., 2264293
- 62) 帝人, 昭 44-19264~19266
東洋レ, 昭 44-4795
- 63) Du Pont, 昭 37-8972, 昭 41-8293, U. S. P., 3036988
- 64) Du Pont, U. S. P., 2339237
- 65) 旭化成, 昭 42-20851
- 66) 東洋レ, 昭 42-23137
- 67) Dow, 昭 39-14836
- 68) ユニチカ, 昭 36-4250
- 69) Ciba, Fr. P., 1381790 (1964)
- 70) 鐘淵紡績, 昭 43-10637
- 71) 鐘淵紡績, 昭 43-23638, 昭 45-9753
- 72) 鐘淵紡績, 昭 44-2720
- 73) Monsanto, 昭 40-3031