

# 界面活性剤の繊維工業への応用

一方社油脂K K研究部長 芳 崎 徳 蔵

石ケン系は天然油脂類と共に最も早くから繊維工業に応用せられた界面活性剤の一つであるが、繊維工業の発展と共に新しい繊維を対象とした種々の界面活性剤が合成せられ応用せられるに至った。今これらの界面活性剤を用途の分野から分類しこれを解説しよう。

## 1. 精練加工への応用

ここにいう精練はいうまでもなく原繊維から附着油類を除去する工程をいうのであつて、この工程は人造繊維には不要である。天然繊維についても繊維の種類によつてその操作方法も異なるので、これに対応し界面活性剤の種類も異なる。次にこれについて述べる。

(a) 綿の精練 一般に用いられている方法はキアポイリングである。これに用いる水酸化ナトリウムの濃度は2~3%を普通とするが、現在ではこれに洗浄剤を併用してその精練効果の完全を期している。この時併用する洗浄剤はアルカリの浸透を繊維内部にまでゆきわたらせ、その作用を充分ならしめると共に、浴中に分離した油類その他の汚物を安定な乳化の状態に保つて繊維の

再汚染を防ぐ役割を果たすものであつて、その具備しなければならない条件はその水溶液の対アルカリ抵抗性の大きいこと、アルカリを繊維に浸透せしめる能力の大きいこと及び使用アルカリ濃度において脱離した油類の乳化能力の大きいことである。炭素数 12~16 のアルキル硫酸エステルナトリウム、アルキルアリルスルホン酸ナトリウム又はアルキルアミド・N-メチル、N-エチルスルホン酸ナトリウム系統の製品が有効に用いられる。N-ジポリオキシエチレンアルキルベタインのこれに対する効果も又優れている。非イオン活性剤のうちアルキルフェノールポリオキシエチレンはその水溶液の対アルカリ抵抗性もつともよくその他の性状もよいのでこの目的に使用可能であるが、一般非イオン活性剤はアルカリに対する溶解度が小さいから好んで使用するべきものではない。第1表に参考までに上述のアニオン及び非イオン活性剤の代表的なものについて乳化能力の概略とその0.2%水溶液の100°Cにおける耐アルカリ抵抗性並びに同濃度水溶液の60°Cにおけるフェルトテープ沈降法による浸透能力を示す。

第 1 表

(各種界面活性剤の対アルカリ性、浸透能力、乳化能力)

活性剤種類	マルセル石ケン		アルキル硫酸エステルナトリウム		アルキルアミド・N-メチル・N-エチルスルホン酸ナトリウム		フェニルフェノールポリオキシエチレン	NN-ジポリオキシエチレンアルキルベタイン	
	C <sub>12</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>18</sub>		C <sub>12</sub>	C <sub>18</sub>
乳化能力 (点数)	80	80	90	85	95	90	90	80	
対アルカリ抵抗性 (アルカリ濃度%)	3	10	5	10	10	5	5	3%以下	
浸透能力 (秒)	—	—	18.0	10.0	—	6.1	—	10.5	

(b) 羊毛の精練 羊毛の精練はその構造上 P.H. 9.0以下で行う必要がある。実際はマルセル石ケンに C<sub>12</sub>以上のアルキル硫酸エステルナトリウム又はアルキルアミド・N-メチル・N-エチルスルホン酸ナトリウム系統の製品を併用する。アルキルアリルスルホン酸ナトリウムは鉱物油に対してその洗浄能は優れているが羊毛脂に対し

てあまり有効でないのでこの場合はあまり適当でない。又非イオン活性剤のうちには以上のアニオン活性剤に比較してほぼ等しい性状をもっているものもあるが、どちらかといえばこの系統化合物も鉱物油の洗浄に適するから、強いて用いなければならないという根拠がない。

(c) 絹の精練 羊毛の場合に類似するがこの場合は羊毛脂が対象となるのに対し、絹の場合はセリシンが洗浄の対象となる。強いアルカリには勿論損傷せられ

\* 大阪市港区三先町 3 の102

る。処理浴の PH.10 以下を原則とする。主として石ケンが用いられるがこれにアルキル硫酸ナトリウム又はアルキルアミド-N-メチル、N-エチルスルホン酸ナトリウム系統の製品を併用すると更に有効な結果が得られる。

以上綿、羊毛、絹の精練について述べたがこれらのことから大抵推定出来るように又筆者が常にいつている

ように界面活性剤の洗浄能力は対象となる繊維の種類及び汚物の種類によつて異なるから、その時々に応じての使い分けが必要となり、その結果は上述のようなことになるのである。参考までに 2~3 の界面活性剤の 0.2% 水溶液の 70°C における洗浄能力を洗浄(度) % で示すと第 2 表の如くなる。

第 2 表  
(各種界面活性剤の洗浄能力)

繊維種類	汚物種類	マルセル石ケン	アルキル硫酸エステルナトリウム	アルキルアミド-N-メチルスルホン酸ナトリウム	ニルフェノールポリオキシエチレン
綿	羊毛脂	57	35	32	35
"	鉱物油	80	85	90	85
羊毛	羊毛脂	55	60	62	57
"	鉱物油	88	90	90	90
絹	羊比脂	57	62	62	55
"	鉱物油	85	90	90	88

## 2. 紡績、織布への応用

紡績用油剤としては、もつばら高級テルコール系統の製品が用いられたが現在では多価アルコールモノアルキレート(1)や N-(モノ又はジヒドロオキシアルキル)アルキルアミド(2)が実際に用いられる。N-(ヒドロオキシアルキル)アルキルアミドは特にアセテート、ビニロンに対しては処理繊維の電気抵抗を低下せしめるからこれら繊維のビスコース繊維又は天然繊維との混紡品等には有効に使用することが出来る。しかしビニロンやアセテートやナイロンのような合成繊維の単独製品に対しては本格的な静電気防止剤を用いなければならない。静電気防止剤としては最近まではポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコールアルキルエ

ステルやアルキルフェノールポリオキシエチレンが用いられたが現在ではアルキルホスフエートやアルキルアミド-N-エチルホスフエートが多く用いられる。しかしこれらの化合物は一般的にいつてその可紡性に問題があり、実際には 2 種或は 3 種の製品を併用してその性状を調整することが多い。繊維の可紡性はその繊維の繊維度、繊維長、及び紡績機械の様式によつて異なるがその繊維の摩擦係数によつて左右せられる。界面活性剤はこの場合その摩擦係数を調整する役割をもっている。可紡性とその繊維の摩擦係数との関係については Loeder 氏の見界がある。(3) 繊維の可紡性と静電防止能力をその繊維の摩擦係数と電気抵抗値から推定することには多くの問題が残るが第 3 表及び第 4 表に数種の化合物で処理した繊維の摩擦係数及び電気抵抗を示そう。

第 3 表  
(各種界面活性剤の摩擦係数)

活性剤種類	無	処 理	抹 香 鯨 油 ア ル コ ー ル	N-(ヒドロオキシエチル)アルキルアミド	N-(ヒドロオキシプロピル)アルキルアミド	N-(ジヒドロオキシプロピル)アルキルアミド
摩擦係数						
静止摩擦係数 $\mu_s$		0.759	0.500	0.490	0.579	0.471
動摩擦係数 $\mu_a$		0.628	0.421	0.435	0.439	0.449
$\mu_s - \mu_d$		0.131	0.079	0.055	0.140	0.022

(註) 処理濃度 0.25%、絞り 100%、処理繊維人絹糸、摩擦係数の測定: Stickslip 法

第 4 表  
(各種界面活性処理繊維の電気抵抗)

活性剤種類	無	処 理	抹 香 鯨 油 ア ル コ ー ル	N-(ヒドロオキシエチル)アルキルアミド	アルキルホスフエート	アルキルアミド-N-エチルホスフエート
繊維種類						
ビニロン		$10^{12} >$	$10^{12} >$	$8.0 \times 10^7$	$1.2 \times 10^6$	$10^6 <$
アセテート		$10^{12} >$	$10^{12} >$	$7.5 \times 10^9$	$5.5 \times 10^6$	$5.3 \times 10^6$
ナイロン		$10^{12} >$	$10^{12} >$	$1.2 \times 10^{11}$	$3.0 \times 10^6$	$2.6 \times 10^6$

(註) 処理濃度 1.00%、絞り 60%、電気抵抗の測定は電研式電気抵抗測定器による。

## 生産と技術

次に製織の問題であるが天然繊維及びビスコース繊維に対しては従来から行われている方法をそのまま応用することが望ましい。しかし合成繊維を対象とする場合は異なる。この場合は製織中の静電気の発生に伴うトラブルも考慮しなければならない。静電気防止剤の併用も必要

となるのであつて糊もこの場合はポリアクリル酸ナトリウムやポリビニルアルコールが用いられる。澱粉糊と併用せられる場合も多い。界面活性剤も数種併用して用いるのが普通である。これらの糊浴の処法を第4表に例示しよう。

第 5 表  
(糊 浴 の 処 法 数 種)

木 綿 30 S	ストラツシャー	木 綿 30 S	つ ぼ 糊	ビスコース・スフ 30 S	ストラツシャー
小麦澱粉	101.0	味の素澱粉	5.0~6.0	味の素澱粉	77.0
味の素澱粉	48.8	硬化油系助剤	0.5	ジークライト	13.0
ジークライト	15.1	水を加えて全量 100.0		ネオシントール	1.0
ネオシントール	2.8			鉍油+非イオン	6.0
硬化油系助剤	30.0			活性剤	
水を加えて全量 1050.0				水を加えて全量 1450.0	
ビスコース・スフ 30 S	つ ぼ 糊	アセアート	つ ぼ 糊	ナイロン	つ ぼ 糊
味の素澱粉	2.0	ポリビニルアルコール (重合度 500)	3~6.0	ポリビニルアルコール (重合度 500)	3~5.0
膠	0.2	RNR/R/COONa	1.0	C. M. C	1~2.0
ふ の り	1.1	鉍物油+非イオン活性剤	1.5	RNR/R/COONa	1.5
鉍油+非イオン活性剤	4.0	水を加えて全量 100.0		鉍物油+非イオン活性剤	1.5
水を加えて全量 100.0				水を加えて全量 100.0	

### 3. 後洗並びに糊抜漂白への応用

澱粉に対しては酵素をポリビニルアルコールその他の合成糊に対しては非イオン活性剤を用いるのが普通であるが後者の場合は除去がやや困難である。紡績の時に鉍物油を用いた場合は糊付以前にこれを洗淨する。これにはアルキルアリルスルホン酸ナトリウム、アルキルポリオキシエチレン又はアルキルフェノールポリオキシエチレンが有効である。澱粉糊に対しても非イオン系界面活性剤特にアルキルフェノールポリオキシエチレンを併用するとその糊抜時間を著しく短縮することが出来る。

### 4. 染色への応用

ロート油からアルキルナフタリンスルホン酸ナトリウム、ポリエチレングリコールアルキルエーテルを経て各種両性活性剤にいたるまで多くの界面活性剤がこの目的の為に検討せられ現在では各々の用途をもっている。これらの用途を浸染の場合と擦染の場合に別つて考えて見よう。

(a) 浸染の場合 繊維として植物性繊維、染料として硫化又はインダンスレン染料を対象とする時は界面活性剤としてポリエチレングリコールアルキルエーテ

ルが特に優れた効果を有する。しかし繊維に羊毛又は絹を染料として酸性染料を対象とする時は、むしろアニオン活性剤が好ましい。もし染料が金属錯塩染料である場合はアニオン—カチオン両性活性剤の使用がより優れた効果を得るようである。以上のことはその理論を考えて見ることによつて容易に諒解出来ることであるがこれの詳細は既に充分知られていることであるので、ここでは述べない。とにかく一般的にいえることは OH を分子中に用する繊維に対しては非イオン活性化化合物を、NH<sub>2</sub> を分子中に有する繊維に対してはアニオン活性化化合物特にアルキルアミド-N-メチル、N-チルスルホン酸ナトリウムが優れ、酸性錯塩染料に対してはアニオン—カチオン両性活性剤が有効であるということである。

非イオン活性剤及びそのエチレンオキシド附加モル数と均染効果の關係については吉川氏(4)の研究がある。同氏はオレイルアルコールポリオキシエチレンとニルフェノールポリオキシエチレンとをそのエチレンオキシドの附加モル数について検討しエチレンオキシドのモル数が多くなるにしたがつてその均染効果は増大するがその増大の度合は何れの場合においても7モル以上はさほど著しくないこと及びこの両系統化合物の比較に

においてノニルフエノールポリオキシエチレンがやや優ることを認めた。

アセテート染料に対しては別の考え方をとらなければならぬことはいうまでもない。この染料に対する界面活性剤の役割は染料の分散を完全ならしめるということである。この種染料には製造操作を容易にしようとする目的をもかねて既に分散剤を混合したものもある。これに対しては既に詳細な検討があるがこのように分散剤を既に混合した染料に対しては効果のないことであり、ある時にはあらかじめ混合した分散剤と後で混合する分散剤がその効果を相殺して結核染料の分散を破壊することもあるので一概にはいえないが、筆者のもとで行った検討ではこの種染料に用いる界面活性剤としてはノニルフエノールポリオキシエチレンが最も優れているようである。しかしこの目的にアニオン活性剤例えばアルキルサルフェートを用いている例もあるが効果は少ない。

(b) 捺染の場合 捺染の場合は浸染の場合ほど界面活性剤の併用を必要としないが、比較的必要なものをあげると直接染料捺染の場合の堅牢度増進剤、硫化染料の酸化促進剤及びナフトール染色における捺染後の下漬剤除去の問題であろう。このうち染料の堅牢度増進剤は現在ジシアジアミド、ホルムアルデヒド系化合物及び金属錯塩系統化合物が用いられている。次に硫化染料の酸化促進剤としてはトリグリコールアミノ酸ナトリウム、又前述ナフトールの下漬除去剤にはエチレンジアミンテトラアセテートがあげられる。

## 5. 仕上加工への応用

樹脂加工は最初もつぱらビスコース繊維を対象として行われたが現在では各種天然繊維は勿論合成繊維にも行われている。実際現在の市販織物中、樹脂加工織物の占める分野は極めて大きいものがあり、仕上加工上のいろいろの問題はすべて樹脂加工の問題に關聯する場合が多いので次にこの樹脂加工の問題を中心として界面活性剤を考えることにする。

繊維の樹脂加工の研究は1930年初頭に始まり、対象となつた樹脂も尿素、メラミン又はケトンアルデヒド樹脂からエチレン尿素、エポキシ樹脂等その種類は多いが現在実用されているものは、主に尿素又はメラミン、ホルムアルデヒド樹脂で時にエチレン尿素が用いられる程度である。繊維樹脂加工の当面の目的はいうまでもなく加工繊維の防縮、防縮、及び強度の改善にある。そしてこの目的はほぼ達せられた。しかし大きな欠陥は伸度の縮小にも關聯をもつが摩耗強度及び引裂き強度の低下である。これは繊維の種類によつて異なるが縮及びビスコース繊維に大きく現われる。このことは狭い意味で考えると

界面活性剤の問題でなく樹脂自身の問題である。このことを少し考えて見よう。

例えばホルムアルデヒド、ジメチロール尿素又はジメチロールメラミンで繊維をある決つた条件で加工すると繊維表面でこれらのものが樹脂化するほかに繊維分子間の架橋が行われる。このことは多くの人々によつて認められているところであるがこの場合加工繊維を洗浄すると架橋部分のみ残る。構造的に考えてその伸度並びに摩耗強度、引裂き強度は架橋にあづかる分子の長さ及び種類によつてかわるということである。一般的に考えてその架橋分子の長さが短くなるに従つて引張強度は増すけれどもその伸度並びに摩耗強度、引裂き強度の減少することは間違いないことと思われる。山口氏<sup>(5)</sup>はホルムアルデヒド、グリオキサール及びメチロール尿素によつてビスコース、ス・フを加工する検討においてその引裂き強度はジメチロール尿素、グリオキサール及びホルムアルデヒドの順に減少することを認めたがこの結果は以上の記述をよく裏書きしているということが出来る。

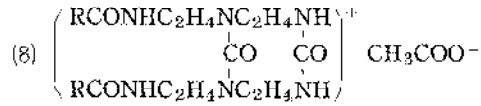
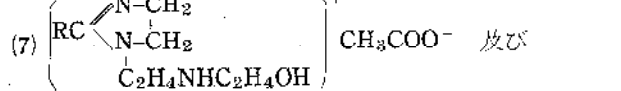
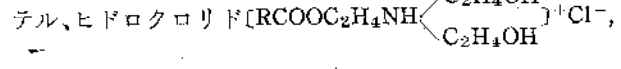
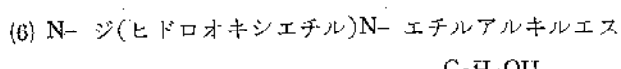
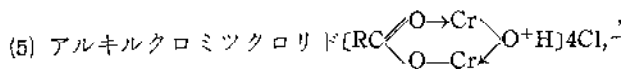
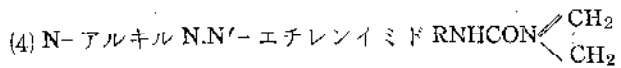
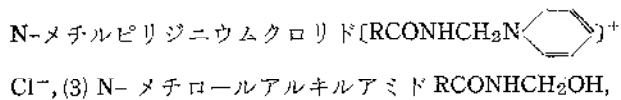
前述したように樹脂加工の実施においてその一部は繊維間に架橋をおこし他は繊維表面において樹脂化する。Stul及びgidding両氏<sup>(6)</sup>によると前者は洗浄に対して堅牢であり後者は容易に脱落する。又その両者の生成比は加工時の条件によつて異なるが最適条件では樹脂としてメチロール尿素を用いるとその約70%が架橋にあづかるということである。この実験において同氏等はジメチロール尿素、触媒及び繊維が加熱されるとき水が存在すると繊維との架橋はおこらず樹脂化がおこり、架橋がおこる為には十分に低温で予備乾燥された繊維が完全に無水の状態において加熱されなければならないことを認めた。このことをNickerson氏<sup>(7)</sup>もメラミン、ホルムアルデヒド樹脂について認めている。又他の多くの研究者が認めたのと大体同じようにStule及びGidding両氏は<sup>(8)</sup>架橋と樹脂化の役割についてその何れが重要であるかは繊維の種類によつて異なるけれども架橋が防縮、防縮効果に重大な役割を果していることは間違いないことであると結論した。繊維表面で樹脂加工したものは堅牢度も小さいわけであるから樹脂加工の本筋は架橋にその目的をおくべきであると思うが、この場合前述したように両繊維間を架橋する分子の長さや形が今後の問題としてとり上げられなければならないと考える。前述したように樹脂自身の問題といつたのはこのことを指すのであるがもしこの問題を広い意味で考えた場合に界面活性剤が使用樹脂との共縮合によつて架橋の分子の長さの調節に役立つ得るならば又この分野からも今後の問題がひらけるように思われる。

尿素又はメラミンに対するホルムアルデヒドの使用量

生産と技術

はそれぞれのノモルに対して尿素の場合 1.8~2.0 モル、メラミンの場合は 2.5~3.0 モルが用いられる。多く低分子アルコールで変性して用いられるが最も重要なことは以上のモル比において出来るだけ可能な範囲の初期縮合物の形で繊維を処理するということである。もし縮合の進んだ状態で繊維を処理すると繊維内部に浸透しがたい結果表面樹脂が多くなり加工繊維の質の低下の原因をつくる。

前述したところでも諒解出来るように繊維加工時の加工条件並びにその触媒に注意を払わなければならないことは勿論であるが樹脂加工に対する界面活性剤の応用についても結構は前述したところにおちつくとしても現在はなおそこまではいつていないのであり又樹脂加工自身も仕上の触感を考える結果加工繊維の本質を犠牲にしてあえて表面樹脂をつくらせようとする方向に加工する場合さえある。したがってこの段階の樹脂加工に併用せられる界面活性剤はもつぱら表面の触感を改善する目的で用いられる場合が多いのである。これに撥水性を与えたいために用いることがもう一つの目的である。このような観点から見た時の樹脂加工併用の界面活性剤を上げると次の如くである。即ち(1)アルキルオキシメチルピリジニウムフロリド



のようなものがこれである。そのうち (1)~(5) は加工布に撥水性を与えるが (6)~(8) にはこの効果がない。これらの化合物は勿論単独の柔軟防水或は柔軟加工に用いられる。防水効果の方からいえば化合物(2)(4)及び(5)がすぐれた系列に属し、柔軟効果の方からいえば化合物(3)(4)(6)(7)及び(8)がすぐれている。なかでも(7)及び(8)は合成繊維用に特に好適で現在ウーリーナイロンの柔軟剤として実せられている。それはさておき上述のように以上の界面活性剤は繊維を加工してそれぞれ特徴のある触感を与えるが加工布から適度の硬さと弾力を失わしめず、即ち樹脂加工の本質を保持したまま優雅な触感と平滑性を与え現在広い分野で用いられているのは N-メチロールアルキルアミドと N-アルキル N,N'-エチレンイミドであろう。このうち前者はアルキルアミドとホルムアルデヒドから<sup>(9)</sup> 後者はアルキルイソシアネートとエチレンジアミンから<sup>(10)</sup> 合成せられる。今この2種のものを用いて樹脂加工した繊維の性状を具体的に比較すると防水効果において前者は後者より劣る。しかしその平滑性は織方の種類にもよるが一般に前者が後者より優れている場合が多い。又使用上の点からいえば前者がその加工触媒に多少の制限を受ける不便があるが後者にはこの煩わしさが無い。

参考までに後者の場合の触媒をあげると塩化アンモニウム、ピリジンヒドロクロリド、及び第2磷酸アンモニウムの如きものである。既に Loeder 氏<sup>(11)</sup> 及び著者<sup>(12)</sup> が指摘したように繊維の触感は摩擦係数特に静止摩擦係数及び動摩擦係数相互の關係に左右される場合が多い。即ち静止摩擦係数のほぼ同じ値に対しても静止摩擦係数-動摩擦係数 = Δμ が小さい程なめらかな触感をもつ。Δμ が大きくなるとその触感はぎしつくようになる。第5表に前述両者の人絹糸に対する静止摩擦係数及び動摩擦係数を示すがその Δμ は共に非常に小さくすぐ

第 5 表

(N-メチロールアルキルアミドとN-アルキル N,N'-エチレンイミド処理繊維の摩擦係数)

活性剤種類	摩擦係数	処理浴濃度 (%)	静止摩擦係数 μs	動摩擦係数 Δμ-μs-μd
N-メチロールアルキルアミド		0.125	0.565	0.525 0.042
		0.250	0.582	0.534 0.048
		0.500	0.520	0.464 0.056
N-アルキル N,N'-エチレンイミド		0.125	0.518	0.514 0.004
		0.250	0.510	0.497 0.013
		0.500	0.535	0.515 0.020

(註) 絞り 80% 予備乾燥 60~70°C、キュアリング 120~125°C、5分摩擦係数：ジョリー式

れた平滑性をあたえるという点で前述したことがよく瞭解出来よう。

以上述べたのは主として現在この方面に実際に使用されている界面活性剤であるがこの他になお種々のものが考えられる。文献に現われたものの中からその代表的なもの2~3を選んで見ると先づアルキルイソシアネート  $RN=C=O$  がある。このもので繊維を処理すると容易に反応して撥水性の繊維誘導体を得られる。欠点は非常に不安定なことで例えば水にあつても瞬間的に反応するのでこのままでは繊維工業への利用がむづかしい。<sup>(16)</sup>しかし何等かの比較的安定な誘導体として使用する方法もあるから有望なもの一つとしてみなされる。ケテン  $RCH=C=O$  も又将来に期し得る有望な化合物の一つであろう。このものは反応的には前述のイソシアネート  $RN=C=O$  と全く同一に考えることが出来繊維と反応して容易にその誘導体を生成する。この誘導体は撥水性に乏しく従つて期待出来るのは柔軟効果のみと考えられる。<sup>(17)</sup>前者と同じく非常に不安定なことがその欠点である。又アルキルポリビニール系統の化合物も繊維の撥水剤として優れたものであるという特許<sup>(18)</sup>がありこの他数えあげればまだまだ多くの問題はあられるがこれらのことの詳細は後の機会にゆずるとして再び元に戻つて考えてみるに、樹脂加工の技術が進展するにつれて加工時の樹脂浴の安定度が極めて重要な問題となつてきた。

尿素にしても、メラミンにしても、そのホルムアルデヒド縮合物は中性又はアルカリ浴においてはメチロール化合物のまま存在するが酸性浴においてはメチレン化合物が生成し続いて樹脂の高分子化をひきおこし加工中浴の混濁をひきおこす。このような浴を用いて長時間連続加工を実施する場合加工布はその摩擦堅牢度及び引裂き強度の低下を大きくし満足な結果を得ることが出来ない。樹脂加工の初期においては樹脂を酸性にして使用する場合が多かつた。然し最近では主として後のキュアリングの工程を省略する目的で酸コロイド樹脂を使用する場合

も少なくないが多くの中性浴が用いられるようになったが、これは以上の理由にもとづくものである。この点からすると前掲化合物のうちカチオン活性化合物を使用することは処理浴の P.H が多く 7.0 以下に限定されるが故に幾分の不利をまぬがれない。今後その水溶液が如何なる P.H においても使用されるものがますます多く使われることになるであろう。

以上繊維工業を中心とする最近の界面活性剤をその応用の分野から述べた。紙数の都合からその使用の実施、例等その詳細は省略したがこれらに関しては別著<sup>(15)</sup>を参考にして頂きたい。

#### 文 献

- 1) 小田：応用有機合成化学 P.71 (1954)
- 2) 日本特許新 昭28~1124
- 3) Lceder : The Journal of the Textile Institute **44** 247 (1953)
- 4) 吉川：日本家政学会 昭30.10.8 総会講演
- 5) 山田：最近の樹脂加工 P.72 (1953)
- 6) Steele and Gidding : Industrial and Engineering Chemistry, **48**, 110, (1956)
- 7) Nickerson : Am. Dyestuff Repr., **39**, 46, (1950)
- 8) Steele and Gidding : Industrial and Engineering Chemistry, **48**, 110, (1956)
- 9) Heinrich Ulrich, U.S.P. 2,222,208 (1941)
- 10) 芳崎：工化 **54**, 777 (1951)
- 11) The Journal of the Textile Institute **44**, 247 (1953)
- 12) 芳崎：日本油脂化学協会 昭28, 秋季講演会発表
- 13) 小田：応用有機合成化学 P.177 (1954)
- 14) U.S.P. 2,168,535 U.S.P. 2,168,534
- 15) 芳崎：繊維 第7巻 第9号 P.53(1955)：第8巻第5号 (1966)
- 16) FrP 805,511

(39頁より)

- 4) DAREX AEA 説明書 (第一物産KK)
- 5) PROTEX AEA説明書 (日本海外商事)
- 6) ORONITE CHEM. Co, 説明書
- 7) 小田良平、界面活性剤に就て、(化学と工業、**7**, 266, 1954)
- 8) 三雲次郎、界面活性剤に就て (油脂化学協会誌 **3**, 145, 1959)
- 9) 川口登、界面活性剤(化学工業、**4**, 262, 1953)

- 10) 麦島与著、合成洗滌剤及浸透剤
- 11) Charles E. Wuerpel, Laboratory Studies of Concrete Containing Air-Entraining Admixtures, J. Ame. Conc. Ins.
- 12) 酸水素油脂工業KK、サンソ アルバス説明書
- 13) 日本油脂KK、ニユレツクス説明書
- 14) 樋口芳朝 (鉄道技研)、分散剤の使用に就て (土木技術 2月号、昭和31年)