

합성섬유용 방사유제의 제조에 관한 연구

김성계 · 신재현 · 하경진 · 김상범 · 박홍수

명지대학교 공과대학 화학공학과

Preparation of Spin Finish for Synthetic Fiber

Kim, Sung-Gea · Shin, Jae-Hyun · Ha, Kyung-Jin · Kim, Sang-Bum · Park, Hong-Soo

Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University, Yongin, Korea

(Received Feb., 25, 1997)

ABSTRACT

Spin finish(NSFs) for synthetic fiber were prepared. NSF-3 was proved to be the best spin finish by testing the properties and emulsion stability, etc. of NSFs. NSF-3 prepared by blending of spindle oil 70g, paraffin wax 10g, glyceryl mono-oleate 5g, POE(10) nonylphenyl ether 4g, POE(20) sorbitan tri-oleate 4g, Na-dioctyl sulfosuccinate 4g, antistatic agent 2g and water 1g was excellent in its characteristics. Optimum physical conditions of nylon filament treated with NSF-3 according to the number of revolution of oil roller were obtained at conditions of 5.5rpm in the number of revolution of oil roller, 1.21% of oil pick up, and denier 69.2D.

I. 서 론

유제란 제직용 또는 정리가공용의 풀먹이기 효과를 더욱 좋게 해주기 위하여 풀감을 보완시켜주는 약제를 말하며, 유제가 처리된 안(yarn)은 편성을 할 때 실의 마찰을 줄이고 매끄러운 작업조건을 해주는 것이다.

유제의 구성성분과 그 기능을 살펴 보면, 유제는 평활성을 주는 기유(base oil), 습윤성 · 평활성 · 집속성 · 대전방지성을 부여하는 계면활성제, 유화와 제품안정성을 조정해 주는 조정제와 산화방지제 및 방청성 등의 기타성분으로 이루어져 있다.

최근의 방사유제에 관한 연구현황으로는 Kamath 등¹⁾이 윤활제, 대전방지제 및 특수계면활성제를 블렌드하여 방사유제를 제조함과 동시에 필라멘트 안에 처리하였고, Selivansky 등²⁾은 폴리에스테르 섬유와 방

사유제의 상호작용에 대하여 연구하였으며, Perkins³⁾는 Mississippi Delta cotton에 방사유제를 처리하여 물성특성을 살펴 본 결과 특히 내후성이 우수함을 발견하였다.

그러나 합성섬유용 유제류에 관한 개발은 각 기업체의 연구소에서 연구가 수행하기 때문에 이에 관한 연구는 많이 알려져 있지 않다.

본 연구에서는 유제의 기유, 습윤제, 유화제 및 대전방지제 등을 선정하고 블렌드하여 현재 유제의 용도분야에서 가장 수요가 많은 의료용 나일론 필라멘트, 방사유제를 제조하였다.

다음 제조된 방사유제를 실제 방사에 응용하여 안의 유제부착량을 측정하고 유제의 부착량에 따른 복굴절도, 데니어(denier), 강도 및 신도 등의 특성을 외국산 유명 유제와 비교검토해 보았으며, 또한 유제 처리 후의 안의 평활성, 집속성 및 대전방지성 등의 물성도 측

정하여 공업적 응용 가능성을 타진해 보았다.

II. 재료 및 방법

1. 시 약

기유로서 스피들유(SPO)는 일본 대협석유사제(연한황색 액상, sp. gr. 0.842, IV 2.0~3.0, 유황분 0.07~0.13%), 파라핀 왁스(PW)는 일본 순정화학사제(백색 고상, mp 46.1°C), 계면활성제로서 일본 일광화학사제인 Nikkol MGO(MGO)[glyceryl mono-oleate, 담황색 paste상, AV 3.0, HLB 3.0]와 Nikkol TO-30(TO-30) [polyoxyethylene(POE)(20)sorbitan tri-oleate, 담황색 점조액상, HLB 11.0] 정제품 내지는 1급 시약을 각각 사용하였고, 국내 한국폴리올사제의 계면활성제로서는 Konion NP-10(NP-10)[POE(10) nonylphenyl ether, 무색 투명액상, OH value 83~89, HLB 13.3] 정제품을 그대로 사용하였다.

또한 습윤·침투제와 대전방지제는 일본 일방사유지사제인 Supalan 33C(33C)[Na-dioctyl sulfosuccinate, 무색 투명 점조액상, AV 2.8]와 Noilan

O-6(O-6)[POE alkyl ester형, 황색액상, 비이온성]을 각각 사용하였다.

2. 방사유제의 제조

방사유제의 모체인 기유 SPO와 유화, 세정, 습윤, 침투 및 대전방지 성능을 지닌 각종의 계면활성제를 적정량 블렌드하여 나일론 필라멘트용 방사유제를 제조하였는데 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 대표적인 제조법을 소개하면, Table의 조성비율로하여 전체량 400g을 1,000mL 비이커에 취하고 교반하에 승온하여 70~80°C에서 약 40분간 내용물을 완전히 블렌드 시킨 다음, 60°C의 온수 극소량을 비이커 속의 내용물이 완전 투명해 질 때까지 적하하였다. 적하 후 동온도에서 30분간 계속하여 내용물을 균일하게 교반한 다음 상온으로 방냉하여 담황색 점조액상의 방사유제(NSF-3)를 제조하였다.

3. 방사유제의 물성 및 안정성 시험

1) 표면장력

적수계를 시험액으로 2회 세척한 후 여기에 시험액을 채우고 이것을 20°C의 항온조에 장치된 U자 관내

Table 1. Preparation of spin finishes

Exp. No.	Components							Conditions		
	SPO ^{a)} (g)	PW ^{b)} (g)	MGO ^{c)} (g)	NP-10 ^{d)} (g)	TO-30 ^{e)} (g)	33C ^{f)} (g)	O-6 ^{g)} (g)	water (g)	Temp. (°C)	Time (min)
NSF-1	70	5	5	4	4	4	2	1	70	30
NSF-2	70	15	5	4	4	4	2	1	80	40
NSF-3	70	10	5	4	4	4	2	1	70	40
NSF-4	70	10	3	4	4	4	2	1	70	40
NSF-5	70	10	7	4	4	4	2	1	75	45
NSF-6	70	10	5	4	2	4	2	1	70	70
NSF-7	70	10	5	4	6	4	2	1	70	40
NSF-8	70	10	5	4	4	2	2	1	70	30
NSF-9	70	10	5	4	4	6	2	1	70	40
NSF-10	70	10	5	4	4	4	0	1	70	40
NSF-11	70	10	5	4	4	4	2	0	75	50

^{a)}SPO : spindle oil

^{b)}PW : paraffin wax

^{c)}MGO : glyceryl mono-oleate

^{d)}NP-10 : POE(10) nonylphenyl ether

^{e)}TO-30 : POE(20) sorbitan tri-oleate

^{f)}33C : Na-dioctyl sulfosuccinate

^{g)}O-6 : antistatic agent

에 수직으로 세운 다음, 적수계 내의 시험액 5mL가 떨어지는 방울수를 측정하였다. 또한 위와 똑같은 방법으로 증류수에 대해서도 측정하여 다음식으로부터 시험액들의 표면장력을 구하였다.

$$\delta = (n_0/n) \times \delta_0$$

여기서 δ_0 : 20°C에 있어서 물의 표면장력

(dyne/cm)

δ : 20°C에 있어서 시험액의 표면장력

(dyne/cm)

n_0 : 증류수의 방울수

n : 시험액의 방울수, 단, 시험액은 0.25

(W/V)%임

2) 요오드가 및 비누화가

요오드가 측정방법을 열거하면, 시료 1.5g을 800 mL 공전병에 정확히 평취하고 CCL4 10mL와 증류수 25mL를 가해서 흔들어 준 후 30분간 암소에 방치한 다음, 여기에 10% KI용액 10mL와 증류수 400mL를 가하고 1/10N NaS₂O₈용액으로 적정하였다. 액이 담황색이 되었을 때 전분용액 2~3방울을 적하하고 무색이 되었을 때를 적정 종말점으로 하였다.

또한 비누화가 측정은 먼저 환류냉각기가 부착된 200mL 플라스크에 시료 2g을 정확히 평취하고 1/2N KOH수용액 25mL를 가한 후 이것을 비등 물중탕내에서 3시간 환류시켰다. 반응시 때때로 플라스크를 흔들어 검화반응을 촉진시켰다. 다음 여기에 지시약으로 페놀프탈레인 1mL를 가하고, 과잉의 KOH용액을 1/2N HCl로서 역적정하였다.

3) 수 분

증류플라스크에 시료 약 200g을 정확히 평취하고 여기에 크실렌 300g을 가한 다음 이것을 140°C에서 약 3시간 가열하여 물과 크실렌을 수분정량기 내로 유출시켰다.

물층과 크실렌층이 분리된 다음, 수분정량기 위쪽에 부착된 환류냉각기 내의 수분은 크실렌 약 10mL로 닦아내고 분리된 물의 양을 측정하였다.

4) 열시 및 냉각안정성

열시안정성은 시험액을 80°C에서 15분간 방치한 다음 그 상태를 관찰하는 방법으로서, 이 시험액을 상온에서의 시료와 비교하여 똑같이 투명하면 양호, 탁하거나 또는 유분이 부유하면 불량으로 표시하였다.

또한 냉각안정성은 시험액을 -5°C에서 5시간 방치한 다음 그 상태를 관찰하는 방법으로서, 이 시험액을 상온에서의 시료와 비교하여 똑같이 투명하면 양호, 탁하면 불량으로 판정하였다.

4. 방 사

방사유제의 에멀전화는 homogenizer(Yamato사제, LH-41형)를 사용하여 얻었는데, 40°C에서 60분간 교반하여 에멀전을 만들었다.

다음 에멀전화 방사유제로서 방사하였는데, 이때의 Nylon 6의 chip점도는 진한황산 1% 수용액으로 2.61이었으며, 다음과 같은 조건으로 방사하였다.

압출기(회전/분)	45
방사온도(°C)	285/297
권치속도(m/sec)	700
oil roller 속도(회전/분)	3~7
연신율	3.85
데니어	70/24
유제농도(%)	23

5. 안의 물성 측정

1) 데니어

시료를 wrap reel에 100m을 정확히 감고 이것을 torsion balance에서 정량하여 900m의 무게로 데니어를 계산하였다.

2) 복굴절도, 강도 및 신도

복굴절도는 polarizing microscope(Zeiss사제)을 이용하여 분자의 배향상태를 조사하는 방법인데, 측정방법은 다음과 같다. 준비한 시료를 연신되지 않도록 모노필라멘트 형태로 펴서 5가닥만을 채취하여 준비한 slide glass에 캐나다 발삼을 발라 고정시키고 그 위에 cover glass를 덮었다. 이와같이 준비한 것을 polarizing microscope의 stage에 올리고 렌즈의 초점거리를 조절하여 실의 직경(d)을 읽고, 다음 stage를 회전시켜 polarizer와 시료가 45°가 되도록 잡고 Berek compensator의 drum의 눈금이 30~0가 되도록 한 후 30°이상으로 돌려 편광현상이 뚜렷한 점에서의 drum의 눈금(a)와 30°이하에서의 뚜렷한 점의 눈금(b)를 읽었다. 계산은 다음식과 같이 하였다.

$$i = (a-b) / 2, \quad \rho = cf(i)$$

$$\Delta n = \rho / d$$

여기서 Δn 은 복굴절도, c 는 compensator에 따른 정수 및 $f(i)$ 는 단위환산표에서 읽을 수 있다.

한편 강도와 신도는 복굴절도 측정기기를 이용하여 그 값을 구할수 있다. 즉, 시료를 복굴절도 clamp에 고정시키고 테니어 당 1/20g의 장력을 준 상태에서 아래 clamp도 고정시킨 후 전원을 연결하여 안이 끊어지는 순간에 정지하도록 한 다음, 그 때의 부가된 하중을 읽고 이것을 시료의 테니어로 나누어 강도를 구하였고, 또한 끊어질 때의 연신율을 신도로 하였다.

3) 평활성, 대전방지 및 집속성

평활성은 안이 hard chrome을 90°각도로 싸고 주향할 때 지나기 직전의 장력(T_1)을 10g으로 유지하고 지난후의 장력(T_2)를 읽어서 간접적인 방법으로 평활성을 측정하였다.

대전방지성은 위의 평활성 장치를 이용하여 T_2 조사위치에서 Static electric tester(Kaguga Denki사제)를 장치하여 이때 발생하는 정전기량을 측정하였다.

또한 집속성은 30cm 길이의 시료를 고정하고 0.5g/d 하중을 준 상태에서 위에서 20cm 길이의 점을 예리한 칼로 순간적으로 끊었을 때 퍼지는 부분의 길이를 읽어 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

방사유제의 제조에 관하여는 앞의 서론에서 밝혔듯이 각 기업체에서 연구가 진행하기 때문에 자세한 배합비가 알려져 있지 않은 상태이다.

따라서 본 연구에서는 방사유제의 블렌드에 따른 안정성을 중점적으로 고찰해 보고자 한다.

1. 방사유제의 안정성

앞의 Table 1에 방사유제의 성분, 배합비 및 블렌드

조건을 나타내었는데, PW는 평활제⁴⁾로서, MGO는 유화제 및 유연제⁵⁾로서, TO-30은 유화제⁶⁾로서, 33C는 습윤·침투제⁷⁾로서, 또한 O-6은 대전방지제⁸⁾로서 각각 사용하였으며, 기유인 SPO와 정련제⁹⁾인 NP-10의 양은 일정하게 고정시킨 조건을 택하였다.

Table 1의 NSF-1과 NSF-2는 PW량을 증감시킨 것인데, NSF-1은 PW량의 감소로 평활성이 저하되었고, NSF-2는 PW량의 증가로 상온에서 두층으로 분리되었다. NSF-3은 내용물의 유화, 열시 및 냉각안정성 등 모두가 비교적 양호하였다. NSF-4와 NSF-5는 MGO의 양을 변화시킨 것인데, NSF-4는 평활성 저하현상이, NSF-5는 MGO 양의 과잉으로 인하여 냉각안정성이 극히 불량하였다. NSF-6과 NSF-7은 TO-30의 양을 증감시킨 것인데, NSF-6은 유화력의 빈곤으로 유화안정성이 결여되어 분리현상을 보였고, NSF-7은 비교적 안정하였다. NSF-8과 NSF-9는 33C의 양을 증감시킨 것인데, NSF-8은 습윤·침투력이 저하되었고, NSF-9는 내용물이 비교적 안정하였다. NSF-10과 NSF-11은 O-6과 물을 각각 넣지 않은 결과인데, NSF-10은 대전방지 효과가 현저히 떨어졌고 NSF-11은 제품의 외관이 불투명하게 되었다. 이러한 현상은 물 자체가 방사유제의 내용물 투명도 조절에 깊이 관여하였음을 보여주는 것이다.

따라서 본 실험의 안정성 검토결과 SF-1, SF-3, SF-7, SF-8을 택하여 다음의 각종 물성시험을 행하였다.

Table 2는 제조된 방사유제의 물성 특성을 표시한 것인데, Table 1에서와 같이 4가지 방사유제의 배합량에 큰 차이가 없어서 결국 각종 물성값이 거의 비슷하게 나타났다.

Fig. 1은 온도에 따른 방사유제의 점도변화를 플롯한 것인데, 대체적으로 4가지 시료 모두 온도에 대한 점도변화가 거의 비슷한 양상을 보였으나 NSF-3의

Table 2. Physical properties of prepared spin finishes

Item	Exp. No.	NSF-1	NSF-3	NSF-7	NSF-8	Remarks
Iodine value		5.2	5.2	5.1	5.3	JIS K 3861
Saponification value		11.2	11.1	12.0	11.7	JIS K 3861
Surface tension(dyne/cm)		34	35	36	33	JIS K 3362
Moisture		0.9	0.9	0.8	0.9	JIS K 3362

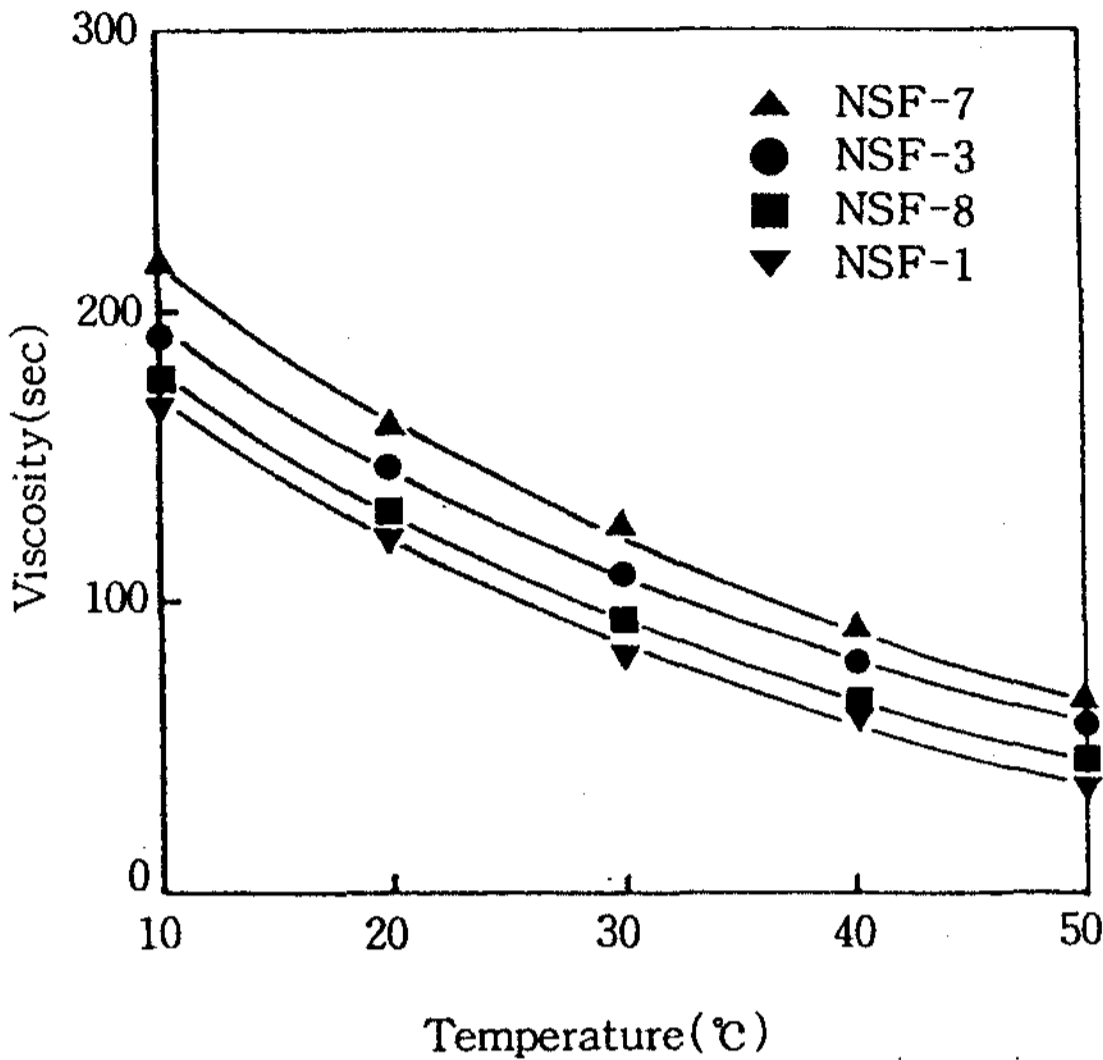


Fig. 1. Viscosity changes of spin finishes depending on the temperature. The viscosity measured by using the Redwood viscometer is the number of second in which 100mL of the sample at 30°C flow out completely.

경우 승온함에 따라 점도값의 간격이 NSF-7의 점도값에 조금씩 접근함을 보아서 근소한 차이로 온도에 따른 점도변화가 가장 적음을 알았다. 따라서 방사유제 중 NSF-3이 가장 잘 제조되었다고 생각되는데, 이는 방사유제가 온도에 따른 점도변화가 적을수록 양호하기 때문인 것이다¹⁰⁾.

2. 방사유제 처리에 따른 안의 물성변화

방사유제가 안 물성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 유제의 부착량이 각각 0.7%와 1.2%일 때의 주행장력, 정전기 및 집속성을 측정하여 Table 3에 표시하

였다.

측정은 70/24 나일론 안을 사염화탄소로서 원래의 안에 존재하는 유제를 제거하고 난 후 다시 본 연구에서 제조된 유제를 oil roller의 회전수를 조절하여 부착시켰다.

Table 3에서 주행장력은 NSF-3과 NSF-7이 비교적 좋게 나타났고, 대전방지성은 모든시료가 거의 비슷하였으며, 집속성은 NSF-3이 가장 양호하였다. 특히 NSF-1의 주행장력이 아주 나쁘게 나타났는데, 이는 NSF-1의 경우 평활성을 증진시키는 PW량의 부족 때문인 것으로 생각된다.

대체적으로 유제부착량이 0.7%일 때 보다 1.2%일 때가 안의 물성이 좋아짐을 알 수 있었다.

3. 방사유제의 성능비교

안 중의 유제부착량은 사용된 방사유제의 점도, oil roller의 속도, 안의 주행속도, 주행사의 데니어 및 roller와 주행사의 접촉성 등의 요인에 따라 달라지게 된다.

Fig. 2는 oil roller의 속도를 3~7rpm까지 순차적으로 변화시키면서 NSF-3 유제의 부착량과 데니어의 변화량을 플롯한 것인데, 회전수 3rpm에서 유제부착량은 0.73%이며 회전수가 증가되면서 유제부착량도 점차 많아지고 있음을 알 수 있었다. 또한 안의 데니어도 유제부착량과 마찬가지로 회전수가 증가될수록 그 수치가 올라가고 있음을 알았다. 여기서 oil roller 회전수의 증가에 따라 유제의 부착량이 많아지므로 결국 안의 데니어 증가는 안의 무게에 좌우된다고 결론지을 수 있다. 즉, 안의 무게가 커질수록 안의 데니어가 증가되는 것이다.¹¹⁾

Fig. 2에서 NSF-3의 oil roller 회전수에 따른 유제 부착량과 데니어의 상관관계는 oil roller 회전수

Table 3. Influence on the properties of filament obtained by treating the prepared spin finishes

Properties	Exp. No.	NSF-1		NSF-3		NSF-7		NSF-8	
		Amount of oil pick up(%)	0.7	1.2	0.7	1.2	0.7	1.2	0.7
Tension to running toward(g)		18.9	17.8	17.2	16.3	17.2	16.4	17.6	16.6
Antistatic electricity(V)		7.0	5.3	7.2	5.4	7.2	5.5	7.0	5.3
Cohesiveness(mm)		88	84	84	80	85	81	87	84

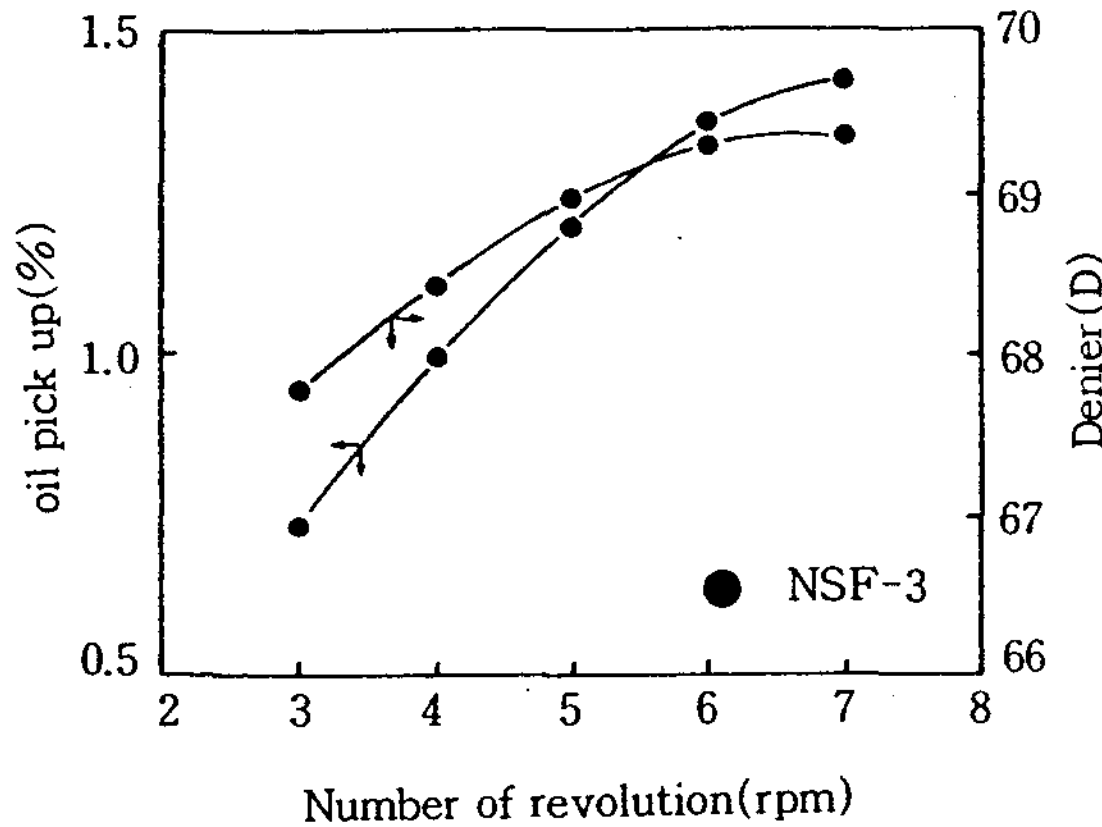


Fig. 2. Amounts of oil pick up and denier according to the number of revolution of oil roller.

5.5rpm, 유제부착량 1.21% 및 데니어 69.2D에서 교점을 이루어 최적조건을 나타내었다.

한편 본 연구에서 제조한 방사유제와 외국산 방사유제를 비교함과 아울러 안 질에 미치는 영향을 알아보기 위하여 제조된 방사유제는 NSF-3, 외국산 방사유제는 Spinnar N-100(N-100)(일본 Marubishi사제)을 각각 택하여 앞에서 서술한 바와 같은 조건으로 방사실험을 하였다. 이때의 유제의 에멀전 농도는 15%와 20%를 각각 택하였으며, oil roller의 회전수를 3~8rpm까지 증가시키면서 방사를 시도하였다.

그러나 방사중 유제부착량에 따른 작업성을 살펴 볼 때 전체적으로 cake 형성은 나쁘게 나타났지만, 에멀전 농도 15%일때와 Fig. 2에서와 같이 oil roller가 5rpm일 때 비교적 좋은 결과를 보였으므로 이 조건하에서 방사하였다.

Table 4는 외국산 유제와 제조 유제 처리에 따른 안의 물성치를 각각 나타낸 것이다.

Table 4에서 보면 데니어 수치는 별로 차이가 없었으나,¹¹⁾ Δn 은 N-100 유제를 사용한 안이 0.6×10^3 정도 높게 나타났다. 이러한 현상은 같은 유제부착량에서 두 안을 비교해 보면, NSF-3 유제의 에멀전 농도가 15%로 N-100을 사용한 안의 급수량 보다도 적었기 때문인 것으로 해석되어진다. 따라서 강도는 N-100을 사용한 편이 0.6g/d 높고, 신도는 3.5% 낮은 결과를 가져오게 된 것으로 설명되어진다. 그러나 NSF-3 유제를 사용한 안의 강도와 신도는 70d/24F

Table 4. Comparison between the physical properties of the filament obtained by using Spinnar N-100 and NSF-3

Properties	Spinnar N-100		NSF-3
	Amount of oil pick up(%)		
	1.18		1.22
Emulsion(%)	22.0		15.0
Denier(D)	68.5		69.1
$\Delta n \times 10^3$	14.7		14.1
Tenacity(g/d)	4.9		4.3
Elongation(%)	36.6		40.1
Tension to running toward(g)	18.5		16.3
Antistatic electricity(V)	5.6		5.4

의 안으로서는 약간 낮은 강도와 높은 신도를 나타내고 있는데, 이 정도는 앞에서 설명한 바와 같이 에멀전 농도를 변화시켜 안의 급수량을 조절하든지 또는 연신비를 올리므로서 목적하는 수치로 부합시킬 수 있다고 본다.¹²⁾

또한 주행장력은 NSF-3 유제를 사용한 편이 좋았고, 대전방지성은 양쪽 모두 비슷하게 나타났다.

이상과 같은 두 안의 물성을 비교하여 볼 때 제조 유제를 사용한 안의 물성이 외국산 유제를 사용한 안의 물성과 큰 차이점을 발견할 수가 없었고, 일부 물성치는 외국산 유제의 물성치보다 오히려 향상되었음을 알 수 있었다.

한편 방사시 작업성은 권치 bobbin의 cake 형성이 좋지 못하여 애로점이 많았지만 oil roller가 5회전 할 때 좋은 결과를 나타내었다. 이 때의 권치시 사절수는 0.2회/kg, 연신시 사절 및 fibril 발생수는 0.8회/kg과 0.4회/kg으로 각각 나타나 외국산 유제의 작업성과 비교하여 다소 양호함을 알았다.

IV. 결 론

의료용 나일론 필라멘트 방사유제(NSF)를 제조하여 유제 처리한 후, 안의 물성에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

NSF 방사유제를 제조하여 물성 및 내용물의 안정성 시험을 한 결과 NSF-3의 유제가 가장 양호함을 알

았다. NSF-3 유제의 oil roller 회전수에 따른 유제부 착량과 데니어의 상관관계는 oil roller 회전수 5.5rpm, 유제부착량 1.21% 및 데니어 69.2D에서 교점을 이루어 최적조건을 나타내었다. 또한 NSF-3 유제와 외국산 유제를 사용하여 방사후 물성을 비교검토한 결과 대체로 양의 물성은 서로 비슷하였으나 일부 물성은 NSF-3 쪽이 더 좋게 나타났다.

문헌

1. Kamath, Y. K., Hornby, S. B., Weigmann, H. D. and Wilde, M. F. : *Text. Res. J.*, 64, 33 (1994).
2. Selivansky, D., Walsh, W. K. and Frushour, B. G. : *Text. Res. J.*, 60, 33 (1990).
3. Perkins, H. H. : *Text. Res. J.*, 58, 173 (1988).
4. Park, H. S. : *J. Korean Fiber Soc.*, 30, 928 (1993).
5. Porter, M. R. : "Handbook of Surfactants", pp.116~178, Blackie & Son Ltd., New York (1991).
6. Tokiwa, F. : "Surfactants", pp.49~67, Kao Corp., Tokyo (1983).
7. Park, E. K., Park, H. S. and Kim, Y. K. : *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 4, 358 (1993).
8. Park, H. S., Park, D. W. and Kim, W. J. : *HWAHAK KONGHAK*, 28, 403 (1990).
9. Park, E. K. and Park, H. S. : *J. Korean Fiber Soc.*, 30, 232 (1993).
10. Effenberge, R. and Direktor, D. : Brit. Patent, 2,222,368A (1990).
11. Sheehan, W. C. and Cole, T. B. : *J. Appl. Polym. Sci.*, 8, 2359 (1959).
12. Tokiwa, F. : "Surfactants", pp.111~127, Kao Corp., Tokyo (1983).