

흑색 황화염료에 의한 나일론 스웨이드 직물의 염색 특성 연구

Dyeing Property of Nylon Suede Fabric Dyed with Sulphur Black Dye

*Corresponding author

Seung Geol Lee
(seunggeol.lee@pusan.ac.kr)

이민주, 이정훈, 정대호¹, 이미경², 고재왕³, 이승걸*

부산대학교 유기소재시스템공학과, ¹(주)정산인터네셔널, ²ICEI 우방(주), ³한국신발피혁연구원

Minju Lee, Jeong Hoon Lee, Dae-Ho Jung¹, Mikyung Lee², Jae Wang Ko³ and Seung Geol Lee*

Department of Organic Material Science and Engineering, Pusan National University, Busan, Korea

¹R&D Institute, Jeongsan International Co., Ltd., Busan, Korea

²ICEI Woobang Co., Ltd., Yangsan, Korea

³Korea Institute of Footwear and Leather Technology, Busan, Korea

Received_August 10, 2017
Revised_September 05, 2017
Accepted_September 12, 2017

Abstract Demands for nylon suede as an artificial leather are increasing due to its functionality and aesthetics. To achieve high value added nylon suede based on green technology, this study was carried out in order to obtain useful data for the nylon suede fabrics with eco-friendly dyeing process by a pad-steam method instead of a dip dyeing process using sulphur black dye to reduce the industrial waste of water. The dyeability of the nylon suede was investigated according to reducing temperatures, dye concentrations, and reducing agent's concentrations. Throughout the results of the CIE L*a*b* and Munsell values, the optimized dyeing conditions of the nylon suede using sulphur black dye are 70°C of dyeing temperature, 30% o.w.f. of dye concentration, and 9g/l of reduction agent concentration, respectively. Furthermore washing colorfastness, light colorfastness and perspiration colorfastness were achieved in the range of 4-5 grades.

Textile Coloration and Finishing

TCF 29-3/2017-9/115-121
©2017 The Korean Society of Dyers and Finishers

Keywords sulphur dyes, sulphur black, artificial leather, eco-friendly, leuco dye, pad-steam

1. 서 론

전 세계적으로 섬유산업은 친환경성과 고기능성을 접목한 감성 소재 위주의 소재 개발 연구가 활발히 이루어지고 있다^{1,2)}. 나일론 스웨이드 직물은 천연가죽의 대체 소재로서 기능성과 심미성이 우수하여 스포츠웨어, 자동차 내장재, 산업용 섬유 산업 등 다양한 분야에서 수요가 증대되고 있다^{2,3)}. 이를 위하여 다양한 가공 특성을 발현할 수 있는 가공 방법 및 부가가치를 높일 수 있는 염색법이 뒷받침되어야 한다. 그러나 일반적인 침염으로 염색할 경우 다량의 폐수를 발생시킬 수 있고 높은 공정비용이 발생하여 시장경쟁력이 약화되

는 원인이 되고 있다⁴⁾. 염색 공정은 대부분 물을 매개로 염료를 섬유내부에 염착시키는 공정이고 다양한 약품 및 약제의 사용을 동반하고 있어 염색 폐수로 인한 수질오염 문제가 있어 환경적인 측면에서 필히 고려해야 할 요소이다^{4,5)}.

따라서 염색공정에서 발생하는 폐수를 최대한 줄이고자 침염의 방식이 아닌 연속식 pad-steam법을 적용하거나 수세 및 건조 등의 후처리 공정을 단순화하여 생산성을 개선하고 대량생산이 가능한 저비용 염색 공정의 개발이 필요한 상황이다.

나일론과 같은 아미드계 합성섬유를 분산염료, 산성염료 대신 가격이 저렴한 황화염료를 사용하여 염색하

여 비교적 우수한 세탁, 일광 등의 견뢰도를 가질 수 있는 제품이 생산 가능하다면, 생산 원가 절감 뿐만 아니라 우수한 품질의 나일론 스웨이드 생산 확대에 이어질 것이라 사료된다. 황화염료는 물에 불용성이기에 섬유와의 친화성은 낮지만 알칼리성 환원 염액에서 환원시켜 얻어지는 수용성의 류코(Leuco) 화합물의 형태에서 섬유에 대하여 친화성을 갖기 때문에 Leuco 화합물의 형태로 섬유에 흡착시킨 후, 산화에 의하여 섬유상에서 원래의 불용성 염료로 돌아가 염색되는 방식으로 염료가 섬유에 갇힌 형태가 되어 견뢰도가 비교적 우수한 것으로 잘 알려져 있다⁵⁻⁸⁾. 이와 같이 Leuco 화합물이 되는 과정에서 환원제의 안정성이 매우 중요하며 그 안정성은 환원 온도와 환원제의 양 등에 따라 달라지기도 하여 황화염료를 이용한 염색 공정에서 매우 중요한 요소로서 작용할 수 있다^{7,9,10)}.

이에 본 연구에서는 생산 비용을 절감할 수 있는 저렴한 황화염료를 선정하고 염색폐수를 줄이고자 pad-steam법을 적용하여 나일론 스웨이드 염색에 최적의 조건을 확립하고 견뢰도를 평가하였다⁸⁾. 염색 공정에서 중요한 요소가 될 수 있는 환원 염욕의 온도, 환원 염료의 농도 그리고 환원제의 함량에 따른 조건이 염색성에 미치는 영향을 K/S값과 측색을 통해 고찰하였고 염색된 결과물의 견뢰도(세탁, 땀, 일광 견뢰도)를 평가하여 비교·분석하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

본 연구에 사용된 나일론 스웨이드 직물은 천연가죽과 같은 부드러운 촉감과 흡습성 향상을 위해 알칼리 감량가공을 하였다.

알칼리 감량가공에서 알칼리 용액은 수산화나트륨 수용액을 사용하였고, 온도 100℃에서 40분 간 감량하여, 감량율 ±22%, 두께 0.8mm 그리고 비중 0.35kg/m² 을 가지는 나일론 스웨이드를 본 연구에 사용하였다. 황화염료는 흑색 황화염료(C.I. Sulphur Black 1, Ecosol Jet Black EW Liq., SF Dyes Pvt Ltd.)를 사용하였으며 2,4-dinitrophenol을 다황화나트륨으로 가황반응시켜 얻어진다.

환원제는 물에 수용성 타입의 환원제로 Thiourea dioxide(Hireductant RPA, KC Chemicals(M) Sdn

Bhd)를 사용하였고, 환원 염액을 위한 알칼리로서는 탄산나트륨(Na₂CO₃, Aldrich Chemical Co.)을 사용하였다¹¹⁾. 분산제는 환원 염액의 황화염료와 조제의 응집, 색 부유 및 색 분리를 방지하기 위해 polyethylene glycol dioleate(Aldrich Chemical Co.)를 사용하였고, 연속공정상 산화시간이 다소 짧고 재현성을 향상시킬 목적으로 수세 시 물에 과산화수소수(H₂O₂, Aldrich Chemical Co.)를 희석하여 사용하였다. 그 이외의 시약들은 1급 시약을 그대로 사용하였다.

2.2 환원 및 염색 방법

욕비 1:30으로 다양한 범위의 환원 염욕 온도(50~90℃)를 설정하고 환원시킨 후 나일론 스웨이드 직물을 환원 염욕에 1분간 침지시켰다. 침지 시간은 생산성을 높이기 위한 연속공정에 준하여 비교적 짧게 유지하였다.

황화염료의 농도는 5~50% o. w. f.의 범위에서 염색하였고, 환원제의 양은 3~21g/ℓ 범위에서 환원력을 평가하였다. 침지 후 원단은 1분 간 스테인레스롤러를 사용하여 압착하여 잔욕을 제거 후 pad-steam(R.H. 95%, 100℃)과정을 15분간 적용하였다. 이어서 원단은 상온에서 과산화수소 희석용액(2g/ℓ)에서 세척하여 미 고착된 염료를 제거하고 130℃에서 15분간 건조를 실시하여 염색된 원단을 제조하였다. 전체적인 염색 과정은 Scheme 1과 같다.

2.3 K/S 및 명도 측정

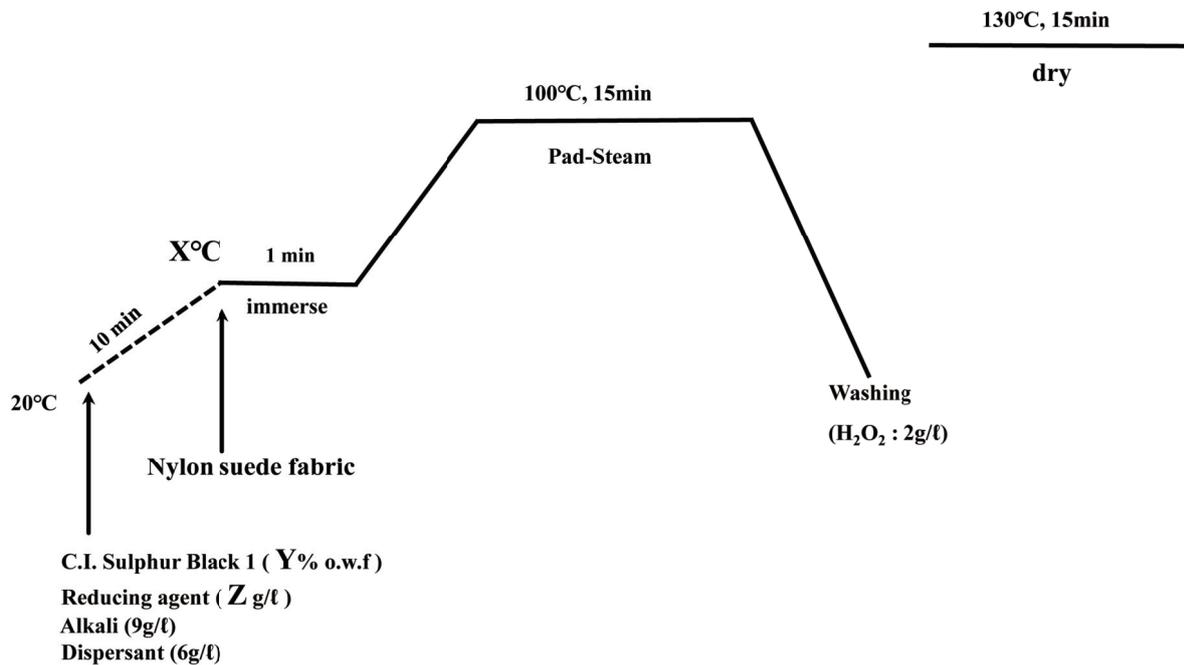
나일론 스웨이드 직물의 염색성을 알아보기 위하여, 분광측색기(Macbeth Color Eye 3100, USA)를 이용하여 광원 D₆₅, 관측시야 10° 조건에서 360nm~740nm 파장대의 반사율을 측정하였다. 측정된 표면 반사율로부터 겉보기 색 농도로서 K/S값을 Kubelka-Munk 식(1)에 의해 산출하였다. 또한 색 특성 분석을 위해 CIE LAB표색계인 L*, a*, b* 값과 Munsell color system N V 값을 측정하였다.

$$K/S = (1-R)^2 / 2R \dots\dots\dots (1)$$

where,

K : Absorption coefficient

S : Scattering coefficient



Scheme 1. Dyeing profile of sulphur black dye.

R : Reflectance of the light

2.4 염색 견뢰도 측정

염색된 시료는 세탁견뢰도 평가방법인 KS K ISO 105-C06, A1S:2016, 일광견뢰도 평가방법인 AATCC 16-2004, 땀 견뢰도는 KS K ISO 105-E04:2013에 준하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 환원 염욕의 온도에 따른 염색성 변화

황화염료를 이용하여 나일론 스웨이드 직물을 염색시키기 위해 환원제(9g/l), 알칼리(9g/l), 분산제(6g/l)가 포함된 환원 염욕을 만든 후 10분간 유지함으로써 불용성 염료 2g/l 를 안정화시키면서 황화염료가 수용성 Leuco 유도체로 환원되도록 교반을 하였다. 그 후 나일론 스웨이드 직물을 환원 염욕에 1분 간 침지시킨 후 15분 간 pad-steam 과정을 적용 후 상온에서 수세하였다¹²⁾.

침염과 달리 본 연구에서는 원단이 염욕에 침지되는 시간이 1분이므로 염료가 직물과 충분히 흡착하여 확산할 수 있는 시간이 충분하지 않아 환원 염욕의 온도

가 중요하다고 판단된다.

Figure 1은 환원 염욕의 온도에 따른 K/S 값의 변화에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 염욕 온도 50°C에서는 불용성 환원 염료가 섬유에 흡착되기 위한 수용성 Leuco 화합물 형태로 충분히 환원되지 못할 뿐만 아니라 낮은 온도로 인해 확산 속도가 늦기에 K/S 값이 낮다고 판단된다⁵⁾. 그러나 염욕 온도 90°C에서는 환원 염

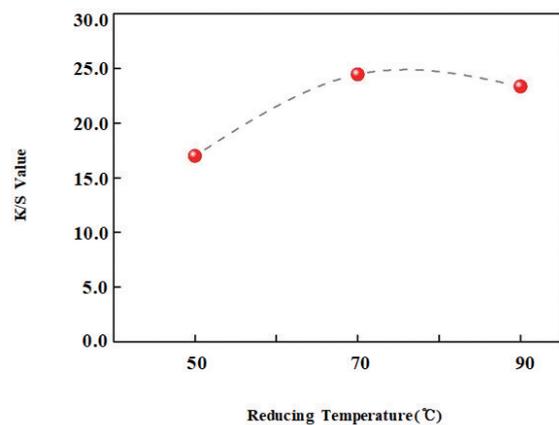


Figure 1. Effect of the reducing temperature on color yield of C. I. Sulphur Black 1(30 % o.w.f.) on nylon suede fabric(liquor ratio 30:1, reducing agent 9g/l Na₂CO₃ 9g/l, dispersing agent 6g/l, pad-steam 100°C).

Table 1. CIE L*a*b* and Munsell values of nylon suede fabric according to reducing temperatures

Fabric	Temp. (°C)	CIE L*a*b*			Munsell	Samples
		L*	a*	b*	N V	
Nylon suede	50	18.28	-1.6	0.64	N 3.09	
	70	16.88	-1.11	1.76	N 1.74	
	90	17.94	-1.23	2.29	N 1.99	

료의 가수분해로 인해 염색성이 오히려 감소하였고 인체에 유해한 냄새가 나기도 하였다¹³⁾.

Table 1은 환원온도에 따른 원단의 염색성을 알아보기 위하여 CIE L*a*b* 색차계 값과 Munsell 색차계 값을 나타낸 것이다. CIE L*a*b* 색차계에서 임의의 색은 명도를 나타내는 L*와 빨강-녹색을 나타내는 a*, 노랑-파랑을 나타내는 b*로 표현된다. Munsell 색차계에서 유채색 표기는 H V/C(색상 명도/채도)로 나타낸다. 하지만 무채색의 경우, 색상과 채도 값을 생략하고 명도 값만 표기한 후 앞에 N을 표기하여 무채색임을 명시한다¹⁴⁾.

측색 결과 환원 온도 70°C일 때 명도를 나타내는 L* 값이 16.88 그리고 N 1.74로 염색 시료가 검정에 더욱 가깝게 염색되었음을 알 수 있었다. 이러한 결과로 나일론 스웨이드 직물을 염색하기 위한 최적의 환원염욕의 온도는 70°C임을 알 수 있었다.

3.2 황화염료의 농도에 따른 염색성 변화

적정량의 황화염료의 농도를 산출하는 것은 가격이나 환경적인 면에서 중요한 요소이다. 따라서 황화염료의 농도에 따른 변화를 알아보기 위하여 환원온도 70°C에서 염료농도(5, 10, 20, 30, 40, 50% o.w.f.) 변화를 Figure 2에 나타내었다.

염료 농도가 5% o.w.f.에서 50% o.w.f.로 증가함에 따라 K/S 값이 7.03에서 25.42로 증가하여 섬유상에서의 염료 흡착의 증가가 일어났음을 알 수 있었다. 염료 농도가 50% o.w.f.일 때 가장 높은 K/S 값을 나타내었으나 염료 농도 30% o.w.f.와 비교했을 때 그 차이는 근소하였다. 환경적인 측면 및 경제적인 측면을 고려해 볼 때 염색 농도는 30% o.w.f.일 때 가장 효율적이라고 판단된다.

Table 2는 황화염료 농도에 따른 염색 시료의 색차를 나타내었다. 명도를 나타내는 L* 값이 염료의 농도

가 높아질수록 25.30에서 15.95으로 낮아지고 있으며 Munsell 값도 N 5.19에서 N 1.03으로 낮아지는 것을 알 수 있다. K/S 값의 변화와 같이 염료 농도 30% o.w.f. 이후에는 색상 값의 차이가 근소하여 염료 농도 30% o.w.f.가 효율적인 농도라고 판단된다.

3.3 환원제 함량에 따른 염색성 변화

기존의 황화염료는 면섬유에 주로 적용되었는데 견뢰도가 비교적 좋고 염색공정이 간단한 황화염료의 장점을 이용하여 합성섬유로의 적용이 많이 시도되고 있다^{6,15,16)}. 하지만 합성섬유의 치밀한 구조와 염욕 속에 존재하는 환원제가 지속적인 환원력을 가지지 못할 경우 염료의 섬유 내부로의 침투 및 확산이 어려워져 염착량의 저하가 일어나기 쉽다.

Figure 3은 황화염료로 나일론 스웨이드 섬유를 염색할 경우, 환원제의 함량이 염색성에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 환원제의 함량이 증가함에 따라 K/S값

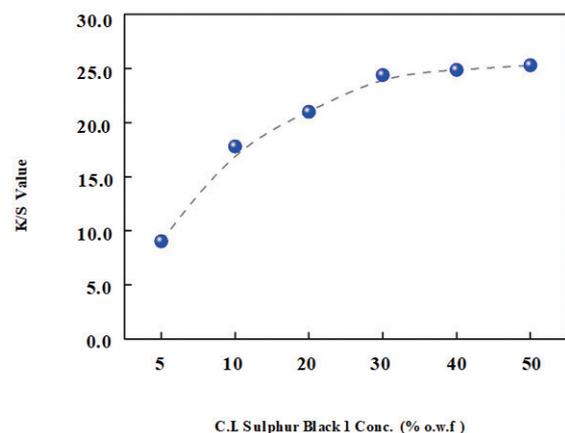
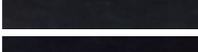


Figure 2. Effect of dye concentrations on color yield of nylon suede fabric(liquor ratio 30:1, reducing temp. 70°C, reducing agent 9g/ℓ, Na₂CO₃ 9g/ℓ, dispersing agent 6g/ℓ, pad-steam 100°C).

Table 2. CIE L*a*b* and Munsell values of nylon suede fabric according to dye concentrations

Fabric	Concentration (% o.w.f.)	CIE L*a*b*			Munsell	Samples
		L*	a*	b*	N V	
Nylon suede	5	25.30	-4.25	3.48	N 5.19	
	10	20.93	-3.33	2.92	N 4.74	
	20	18.06	-2.86	2.18	N 3.01	
	30	16.88	-1.11	1.76	N 1.74	
	40	16.11	0.05	1.60	N 1.35	
	50	15.95	1.23	1.11	N 1.03	

이 완만히 증가하다가 9g/l 에서 최대 K/S값이 나타났고, 이후 더 많은 환원제의 함량이 투입되면서 K/S 값이 감소되는 결과를 보였다.

Table 3에서 나타난 것처럼 환원제 함량이 3g/l 에서 9g/l 으로 변화되면서 명도를 나타내는 L*값이 20.19에서 16.88로 낮아지다가 환원제 함량이 15g/l 이상일 때 L*값이 다시 증가하였다. 이는 환원제의 함량이 적을 경우 Leuco 화합물 형태로의 전환이 불충분하여 염색성이 다소 낮은 것으로 보여지며, 환원제의 함량이 증가할수록 황화염료가 충분히 Leuco 화합물로 전환하여 염색성이 증가한 것으로 보여진다. 그러나 과량으로 투입하게 되면 과 환원 현상으로 인하여 염색성이 오히려 감소하였음을 알 수 있다^{5,15,17}.

따라서 환원제의 함량은 9g/l 전후의 양이 경제적, 환경적인 측면에서 가장 효과적인 환원제의 함량이라고 판단된다.

3.4 분광특성

Figure 4는 황화염료로 염색된 나일론 스웨이드 염색 시료를 최적의 조건을 바탕으로 염색한 후 측정한다 시광선 영역(360-740nm)에서의 K/S 값이다. 대개 Yellow염료는 440nm에서 최대 흡수를, Red염료는 520nm에서 최대 흡수를, Blue염료는 640nm에서 최대흡수가 일어난다¹⁷. 흑색 황화염료를 이용하여 염색한 염색물은 440nm-640nm의 넓은 영역에서 비교적 균일한 K/S 값을 나타내어 black에 가까운 무채색임

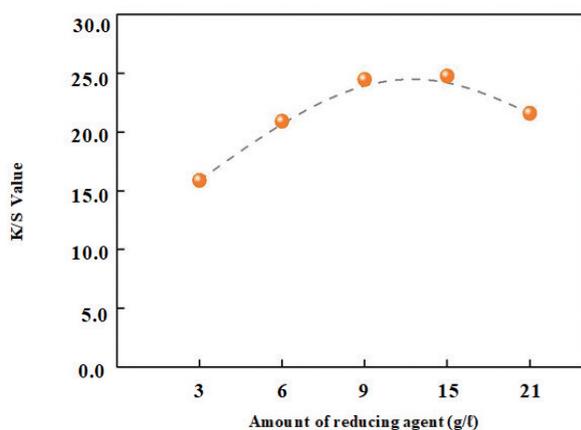


Figure 3. Effect of dye concentrations on color yield of nylon suede fabric(liquor ratio 30:1, reducing temp. 70°C, reducing agent 9g/l, Na₂CO₃ 9g/l, dispersing agent 6g/l, pad-steam 100°C).

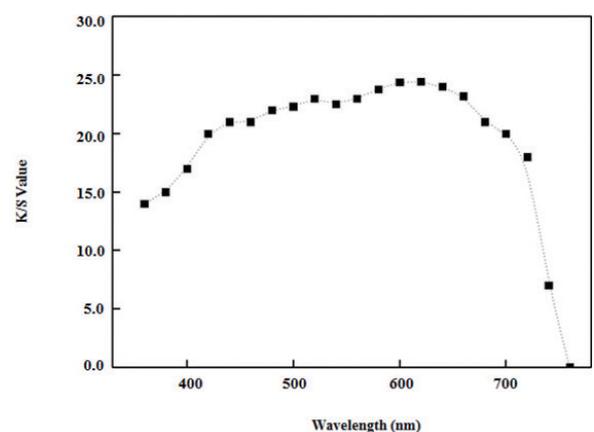
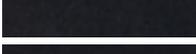


Figure 4. K/S values in the visible range of nylon suede fabric dyed with C.I. Sulphur Black 1(30 % o.w.f., liquor ratio 30:1, reducing temp. 70°C, reducing agent 9g/l, Na₂CO₃ 9g/l, dispersing agent 6g/l, pad-steam 100°C).

Table 3. CIE L*a*b* and Munsell values of nylon suede fabric according to reducing agent amounts

Fabric	Reducing agent amount (g/l)	CIE L*a*b*			Munsell	Samples
		L*	a*	b*	N V	
Nylon suede	3	20.19	-3.11	3.43	N 4.17	
	6	18.63	-3.33	2.92	N 2.94	
	9	16.88	-1.11	1.76	N 1.74	
	15	17.29	0.06	1.21	N 1.67	
	21	19.21	-2.81	2.62	N 2.50	

을 알 수 있었다. 또한 염색물의 K/S 값으로 미루어보아 C.I. Sulphur Black 1 염료의 색상 발현에서 중요한 흡수파장 영역은 440-640nm 영역임을 알 수 있었다.

3.5 견뢰도 평가

나일론 스웨이드 염색 시료의 염색 결과를 바탕으로 최적의 염색성을 나타내는 조건인 환원 온도 70℃, 황화염료 농도 30% o.w.f. 그리고 환원제 농도 9g/l 으로 염색된 시료에 대하여 세탁견뢰도(KS K ISO 105-C06, A1S:2016), 일광견뢰도(AATCC 16-2004) 그리고 땀견뢰도(KS K ISO 105-E04:2013)를 평가하였다.

Table 4에서 알 수 있는 바와 같이 환원 염료의 세탁 견뢰도는 변퇴색을 기준으로 4-5급으로 우수하였으며, 일광견뢰도에서도 4.5급으로 우수하였다.

Table 5의 땀 견뢰도 결과에서도 나일론 스웨이드 염색 시료는 산성 조건과 알칼리성 조건 모두 변퇴색에서 4-5급으로 우수하였다.

따라서 본 연구에서 사용된 황화염료가 최적 조건에서 염색 후 불용성 염료형태로 나일론 스웨이드 섬유 내부에 잘 고착되었음을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 황화염료를 이용하여 pad-steam법을 적용하여 나일론 스웨이드 직물의 염색성을 연구하였다. 황화염료를 사용하여 나일론 스웨이드 직물을 염색할 때 중요한 인자인 환원온도, 황화염료의 농도 그리고 환원제 농도에 변화를 주어 K/S 색상강도를 통해

Table 4. Wash fastness and light fastness of C.I. Sulphur Black 1 on nylon suede fabric(30% o.w.f., liquor ratio 30:1, reducing temp. 70℃, reducing agent 9g/l, Na₂CO₃ 9g/l, dispersing agent 6g/l, pad-steam 100℃)

Dye	Light fastness	Wash fastness				
		Staining				
		Acetate	Cotton	Polyamide	PET	Wool
C.I. Sulphur Black 1	4.5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5

Table 5. Perspiration fastness of C.I. Sulphur Black 1 on nylon suede fabric(30% o.w.f., liquor ratio 30:1, reducing temp. 70℃, reducing agent 9g/l, Na₂CO₃ 9g/l, dispersing agent 6g/l, pad-steam 100℃)

Dye	Type	Perspiration(staining)				
		Acetate	Cotton	Polyamide	PET	Wool
C.I. Sulphur Black 1	Acidic	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
	Alkaline	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5

염색성을 평가하고 측색을 통해 염색된 직물의 염색성을 평가하였다. 환원 온도 70℃, 황화 염료 농도 30% o.w.f.에서 높은 색상 강도와 black에 가까운 염색성을 나타냈다. 또한 환원제 농도에 따른 염착성을 알아보기 위해 환원제의 농도를 3~21g/l 범위에서 환원제의 농도를 변화시켜 염색성을 평가한 결과 환원제 농도가 9g/l 일 때 가장 높은 K/S 값을 얻었으며 21g/l 일 때는 오히려 과량 투입으로 인해 염색성이 떨어졌다. 위의 최적 염색 조건으로 염색된 염색 시료를 각각 세탁, 일광, 팜 건뢰도 평가를 실시한 결과 대체적으로 4-5급 수준의 우수한 건뢰도를 나타내었다. 기존의 침염방식의 나일론 염색공정의 경우 다수의 수세와 고착공정으로 다량의 폐수가 발생하였다. 그러나 연속식의 pad-steam법을 적용할 경우 수세 및 건조 등의 후처리 공정을 간략화 할 수 있어 염색폐수 소비를 줄일 수 있고 생산성이 좋다는 장점이 있다. 또한 저렴한 황화염료를 사용하여 염색성을 얻고 건뢰도에서 우수하다는 것을 확인함으로써 나일론 스웨이드 제품의 상품화 및 시장 확대에 긍정적인 영향을 미칠 수 있으리라 사료된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부와 한국산업기술평가관리원(KEIT)이 지원하는 청정생산기반전문기술개발사업으로 수행된 연구결과입니다(10070222).

References

1. S. M. Park, J. Y. Kim, J. H. Yeum, and N. S. Yoon, Product Certification of Natural Dyeing, *Fiber Technology and Industry*, **14**(3), 188(2010).
2. M. H. Chung and H. H. Cho, Dyeing Properties of Sulfur Dye using Nylon High Density Knitting Fabrics, *J. of the Korea Fashion and Costume Design Association*, **16**(1), 117(2014).
3. D. H. Cho, S. H. Moon, and S. J. Kim, Development of Nylon Release Type High-emotion Sports Material, *The Korean Society of Clothing and Textiles*, **2006**(1), 208(2006).
4. M. K. Kim, J. H. Ahn, and D. S. Kong, Characteristics and Treatment Technologies of Textile Wastewater, *J. of Korean Society of Environmental Engineering*, **30**(1), 1(2008).
5. M. R. Kim and J. J. Lee, Dyeing of meta-Aramid Woven Fabric with Vat Dyes, *Textile Science and Engineering*, **50**(6), 393(2013).
6. S. M. Burkinshaw and D. S. Jeong, The Dyeing of Poly(Lactic Acid) Fibres with Disperse Dyes using Ultrasound part2- Fastness, *Dyes and Pigments*, **92**(3), 988(2012).
7. S. H. Kim, Y. S. Kim, J. P. Hong, S. H. Yoon, and Y. Son, Dyeing Properties of Askin Fabric with Indigo, *J. of the Korean Society of Dyers and Finishers*, **21**(2), 1(2006).
8. G. Soliman, C. M. Carr, C. C. Jones, and M. Rigout, Surface Chemical Analysis of the Effect of Extended Laundering on C.I. Sulphur Black 1 Dyed Cotton Fabric, *Dyes and Pigments*, **96**(1), 25(2013).
9. D. S. Jeong, M. N. Choi, D. H. Jung, O. C. Gwon, and M. C. Lee, Dyeing Properties and Color Fastness of Cotton, Nylon and Polyester Dyed with Vat Dyes, *J. of the Korean Society of Dyers and Finishers*, **17**(6), 11(2005).
10. Y. A. Son and T. K. Kim, The Application of Non-Ionic Vat Dye to Polyester Fiber : Practical Aspects and Preliminary Studies, *J. of the Korean Society of Dyers and Finishers*, **15**(1), 23(2003).
11. W. Czajkowski and J. Misztal, The Use of Thiourea Dioxide as Reducing Agent in the Application of Sulphur Dyes, *Dyes and Pigments*, **26**(2), 77(1994).
12. Toray Chemical Korea Inc.(119980034698), Korea Pat. 1020050093023(2005).
13. S. H. Kim, Y. A. Son, and J. S. Bae, "Dye Chemistry", Greenpress Publishing, Seoul, p.33, pp.78-79, 2005.
14. I. S. Kang, H. Song, and J. S. Lee, "Understanding of Dyeing, 2nd Edition", Kyomunsa Publishing, Paju, pp.19-22, 2001.
15. S. M. Burkinshaw and K. Lagonika, Sulphur Dyes on Nylon 6,6 Part3., Preliminary Studies of the Nature of Dye-fibre Interaction, *Dyes and Pigments*, **69**(3), 185(2006).
16. S. M. Burkinshaw and Y. A. Son, The Dyeing of Supermicrofibre Nylon with Acid and Vat Dyes, *Dyes and Pigments*, **87**(2), 132(2010).
17. H. R. Kim, H. K. Jang, and J. J. Lee, Black Dyeing of PET with Disperse Dyes of Three Primary Color, *Textile Science and Engineering*, **45**(6), 331(2008).