

人造纖維の耐水性に就いて

阿 部 久 次

—

現今人造纖維が紡織用としてその性状の向上、改良を望まれてゐるものに強度、耐水性、耐皺性、捲縮性、染色性及び保温性等があげられてゐる。就中耐水性の向上はそれが他の諸性状の根因をなすだけに最も重要視されてゐる。即ち耐水性の不足は濕潤強度の減少、耐皺性の缺乏を招き、永久的捲縮の附與の困難を來し、更に保温性にまで影響し人造纖維の最近の不評の主因となつてゐる。實に人造纖維に良好な耐水性を與えることはその品質向上の最大原因で今日最も力を盡すべき研究問題の一つである。

一般に天然纖維の耐水性が大なるに拘らず、同一化合物よりなる人造纖維のこれに乏しきは主としてその微細構造に歸因する事明かである。

天然纖維の微細構造については物理、化學的に多方面より研究され種説紛々たるものがあるが纖維素纖維に就いては人造纖維の耐水性に就いて

いては無水グルコース基の多數が相互に主價結合をなして長鎖状の大なる分子を構成し、この纖維素分子が又多數平行して相互の水酸基により副價結合をなして所謂ミセルを構成し、このミセルが更に相凝集してフィブリルとなり、これが規則正しく配列して天然纖維素纖維を構成するものと考へられてゐる。

ミセルの存在有無に關しても又その形状についても種々説がある。マルク、マイヤーは紡錘状をなしてゐるとし、又一方ではゲルングロスの總狀ミセルが認められてゐる。又天然纖維を構成してゐるグルコース殘基數(重合度)についても諸説あり、例へばマイヤーは初め一〇〇とし、最近三〇〇と訂正してゐるに反し、スタウデンガーは纖維素溶液の粘度測定より三〇〇なりとし、クレマーは超遠心法によりて三〇〇—三五〇〇説を報じてゐる。

人造纖維はかゝる天然纖維を一旦ゾルに解膠し、再び紡糸凝固せしめたるものなればミセルは幾分崩壊をおこして細くなり、纖維素分子はその主價結合が切斷されて短くなる事が考へられる。凝固して糸を形成するにあつてその表面はプレストンの説く如く、紡糸口の摩擦と伸長によりミセル、纖維素分子は紡糸の方向に定位をとるがその内部は尙亂雑不規則の配列をとると思はれる、事實纖維は切斷面をとり檢鏡することにより異方性の緻密な皮膜と等方性の疎なる中心部の存在する事によりても明かである。

纖維素纖維の吸濕性の大なる原因は二つある。一つは纖維素自身の有する水酸基の作用であり、他は纖維組織の間隙——フィブリル又はミセル間隙——の存在である。元來水酸基は負に荷電せる強い極性團であり、水はこの強い極性を示す水酸基をもつ双極子である故に兩者は相牽引して結合する。故に纖維を水に接するときは纖維表面に存在する遊離の牽引力をもつ水酸基は水を吸着し、吸着された水の陰電荷は更に他の水を吸引し、所謂水

和の作用を呈する。又一方水はその毛細管作用により纖維間隙に浸入してこれを充たす故に纖維素纖維は大なる吸濕性をしめすと考へられる。人造纖維に於ては前述の如くその内部に於けるミセル又は纖維素分子の配列は不規則で亂雑なるが故に水酸基は相互にその牽引力を飽和するに至らず、毛細管作用により浸入せる水と前述の如き強い結合をなし、間隙間を水分子で充すことになる。この結果、水酸基相互の牽引力はいよゝ弱められると共にフィブリル或はミセルの相互間のちりをよくする。これが濕潤強度の減少となり、可塑性となる原因と考へられる。

よつて人造纖維を耐水性たらしむる爲にはかゝる素因を除去すればよいわけである。即ち水酸基の如き親水性の極性團を疎水性の非極性團で置換して極性を失はしむるか、或はこれを減少せしめ、更に纖維間隙に疎水性物質を充填せしめて水酸基の作用を妨ぐと共に水の毛細管作用による浸入を阻止するに在る。前者を本質的方法とすれば後者は機械的方法といへる。

二

機械的方法

ミセル間隙に適當な疎水性物質を充填して水酸基の極性を調和し、且つ毛細管現象による吸濕の因を去り以て耐水性を附與せんとするものである。適當な物質としては纖維に吸着する性狀に富み、蒸發性、昇華性なく且つ

間隙に浸入するに足る分子の大きさをもつことが必要である。一般に分子小なるものは蒸發、昇華し易く又纖維素に親和力の大きなものは親水性又大で疎水性のものは纖維と密着し難き難點がある。

今日この方法に利用されてゐるものとしては金屬鹽、金屬石鹼、蠟狀物質及び油脂、膠質並に蛋白質、ゴム、纖維素エステル及びエーテル、合成樹脂等がある。

防水効果を與える方法としては紡糸液にこれ等の物質を添加して紡糸する法と、これ等の溶液又はエマルジョン、散亂液に纖維、織布を浸漬する法との二法がある。本稿では主として後者の方法につき述べることにする。

金屬鹽 金屬鹽として使用されるものは明礬、硫酸アルミニウム、醋酸アルミニウム、蟻酸アルミニウム等のアルミニウム鹽が主で時に醋酸銅、蟻酸銅、醋酸鉛等も用ひられる。

就中最も簡單なるものは醋酸アルミニウムによる法である。二—三度ポーマの醋酸アルミニウム液に織布を浸漬し、絞液乾燥したる後加熱するに在る。然るときはアルミナ或は水酸化アルミニウムの皮膜が殘留し防水の目的を達する。アルミナは纖維に對する固着性は相當大なるも機械的操作により脱落の憂あり、耐水性充分とはいへない。又手觸りは一般に硬くなる。

この方法で纖維間隙に浸透をよくする爲にアルミニウム鹽(醋酸又は乳酸アルミニウム)の水溶液にブチルアルコール、イソブチルアルコール又はアセトンの如くその表面張力を低下さす物質を混ずる場合もある(佛特許八一〇、八〇五、英特許四八二、六一九)。

この方法の一つに特殊な金屬鹽を用ひ興味ある防水加工を施すものもある。例へば。

英特許四五七・六五九 (John Pomphrey) 珪酸、硼珪酸、硼酸及磷酸の金屬鹽にグリコール、グリセロ

- ル、乳酸、酒石酸、枸橼酸、蟻酸又は醋酸等の助劑を添加したる液に纖維素よりなる織物を浸漬し、乾燥したる後一五〇度で加熱するに在る。然るときは生成される硝子様の沈澱により防水、耐蝕性となる。例へばレーヨンを〇・五—一%のグロセロールを含む、珪酸曹達の五—一〇%液に浸漬したる後絞液し、熱空氣で乾燥し最後に一〇〇—一五〇度に加熱する。又は硼砂、苛性曹達及び珪酸曹達の溶液を醋酸亞鉛の熱溶液に攪拌しつゝ、加へ、生成する硼珪酸亞鉛の沈澱を分離洗滌し、これを五%醋酸(〇・五—一%グリセロール或は葡萄糖含有)に一〇—一五%含む様に溶解したる液で處理する。

金屬鹽類の防水はこれを單獨に用ふる場合少く蠟、石鹼又は種々の有機化合物と併用するを普通とする。

金屬石鹼 金屬石鹼は古くより知られ今日有効な方法として廣く用ひられてゐる。この方法は可溶性の石鹼

液と金屬鹽を作用せしめて生ずる不溶性金屬石鹼を纖維上に固着せしむるに在る。石鹼としては動植物油及び樹脂より得られるものが用ひられ、金屬鹽としては主として醋酸アルミニウムが利用される。その他蟻酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、明礬等のアルミニウム化合物、時に蟻酸銅、醋酸銅も用ひらる。通常の方法としては二—五%の曹達石鹼液に織物を浸漬し、絞り半乾燥にしたる後四—五度Be位の醋酸アルミニウム液に浸漬し、水洗乾燥すればよし。効果をよくする爲に添加劑としてカゼイン、大豆蛋白、木蠟及びパラフィン等を石鹼液に

混入し、又仕上劑として蠟質、油類で最後處理を施す。

金屬石鹼は纖維に對する強い固着性を有し、且つ疎水性大なる炭化水素連鎖を有する故に耐水効果大なると共に防水力の持続性に富む特性がある。又地質の脆化、増量すること少く加工費の低廉の利もある。

これに屬す特許は多數ある。

米特許二、〇四六、三〇五 (John B. Cleaveland) ステアリン酸デグリコの如き高級脂肪酸のデグリコエステルとこれと不溶性石鹼を作る硫酸アルミニウムの如き可溶性金屬鹽とのエマルジョンで處理したる後加熱するに在る。

獨特許六五九、五二七 (I. G. Farbenindustrie A. G.) 高分子量の水溶性脂肪族又はシクロ脂肪族アルコールの酸性硫酸エステル又はその水溶性鹽よりなる第一浴で處理し、次に多價金屬の可溶性鹽の第二浴で處理する。又はこの酸性硫酸アルコールエステルの鹽と可溶性金屬鹽との散亂液よりなる一浴で處理しても可。例へばセチルアルコールの酸性硫酸エステルのナトリウム鹽の浴で織布を處理し、次に醋酸アルミニウム浴で處理する。

獨特許六五二、九五六 (Zschimmer & Schwarz Chemische Fabrik Dölan) 一分子中に十箇以上の炭素原子を有し、且つ一部多鹽基有機酸でエステル化されてゐる脂肪族アルコールとこれと不溶性鹽をつくる金屬鹽で處理するにある、例へば織布又は纖維を可溶性のアルミニウム、亜鉛、鉛等の溶液で處理し、次に一部フタル酸でエステル化するセチルアルコールで處理し不溶性金屬鹽をこれ等に沈澱せしめる。

英特許五〇八、七〇一 (Courtaulds Ltd. and Edwin H. Sharples) 少量例へば〇・一%の脂肪物質を含みたる纖維素纖維を充分乾燥したる後、乾燥鹽素中に放置し、しかる後これに不溶性脂肪酸金屬鹽を生成せしむるに在る。例へばヴィスコーズ織布をオレイン酸曹達液で處理したる後六〇度で六時間乾燥し、次に〇・三%鹽素を含む大氣中で一時間六〇度で保ち、然る後オレイン酸曹達に浸漬し最後に硬水(水一萬部にカルシウム或はマグネシウムの一—三部を含むもの)で處理する。

蠟又は蠟様物質 アルミニウム石鹼と同様に利用されてゐるものに蠟又は蠟様物質による防水法がある。蠟類としてはパラフィン、蜜蠟、木臘、鯨蠟、カルナウバ蠟及びステアリン等がある。之等は單獨に用ふること少く、添加劑としてカゼイン其他蛋白質、樹脂類、ラノリン、ワゼリン及び中性石鹼を併用してその効果をあげてゐる。

この加工法に二法あり。

一は適當の溶劑——ベンゼン、ベンゾール、トリクロロールエチレン、四鹽化炭素等——に溶し、これに防水すべき織布を浸漬し或は塗布したる後溶劑を揮發せしめて蠟質を織布に残す方法で、他は蠟質類を適當の乳化劑(アムモニア或は中性石鹼)によりエマルジョンとなし、之に織布を浸漬、乾燥する乳化法である。

乳化法は比較的新しい方法で近時市販されてゐる家庭用防水劑にはこの種のもの少くない。ラマジットRコンク、ネオデットSFコンク、サガレンWコンク等これで、使用に當つては水又は温湯に溶解し、七〇—七五度で試料を浸漬し、乾燥すればよし。

人造纖維の耐水性に就て

元來蠟質は疎水性物質で極性に乏しく、撥水性は大なるも纖維との親和性に乏しく、その固着充分ならざる恨がある。これに適當の乳化劑を用ふるときは蠟質エマルジョンは纖維内の間隙によく浸透し、且つ極性大なる纖維と非極性の蠟質を接着する作用を呈しよく防水の目的を達しうる。英特許三三八〇、〇六五はパラフィンゲラチンの如き保護膠質とアルミニウム塩の混合液で處理して安定な陽性エマルジョンをつくる事を述べてゐる(英特許三三八〇、〇五二、同三八〇、〇七六、同四二二、五一九参照)。

一般に蠟質によるものは水撥きは良好で加工法は簡單であるが、持続性に乏しく且つ外界の變化の影響を受け易く又稍粘着性のある缺點がある。

日本特許一一〇、九四二(伊藤東吉)　パラフィン及び木蠟の熔融液にダンマルゴム及び松脂を加へ、之を二〇〇—三〇〇度で煮沸し然る後に四鹽化炭素を注入してよく攪拌し、之を脱脂綿で濾過して清澄なる液となし、冷却後揮發油にて稀釋する。

米特許二、〇八六、七九二(Constance F. Fabian and Alexander N. Sachanen)　石油、セレンシン蠟及びパラフィン或は固狀脂肪酸の混合物をガソリン、クロ、フォルム、四鹽化炭素等の揮發性溶劑に少量(1/4—1/6%)分散せしめる液で處理する。

英特許四九八、七七一(Institute of Paper Chemistry)　水に不溶、酸で沈澱する蛋白質で蠟質微粒子を圍みしめその纖維への結着性をよくするに在る。蛋白と蠟質との割合は一對四より少からざる事肝要。大豆カゼイ

ン溶劑(苛性曹達、アムモニア、炭酸曹達、硼砂、燐酸曹達等)、乳化劑(オレイン酸アムモニウム、硫酸化油、ロート油、トリエタノールアミン或はアラビヤゴム等)及び動、植、鑛物性油狀物質とのエマルジョンで處理すればよし。動、植、鑛物性油狀物質としては常溫で液狀をなすもの或は融點一七〇度以下の固體例へば、パラフィン)でもよし。このエマルジョン處理の前後いづれかに稀酸性物質—明礬或は硫酸アルミニウム—で處理すると効果がある。この方法はメリヤス類に利用され、これによれば防水性以外に強度を増し、觸感をよくし弾性に富ましむると云ふ。

膠質、蛋白類 膠、カゼイン、ゼラチン等は添加劑として他の耐水劑と併用してその効果を高める事は既に前述せるところである。膠類はフォルマリン或はクロム酸、明礬等で處理して水溶性とし、蛋白質類は適當の溶劑にとかし織布に加工してからフォルマリン或はアルミニウム鹽で固化せしめて耐水性を附與する。これ等の物質は單獨に用ひられる事殆どなく他と併用されてゐるが二、三の例をあげん。

佛特許七九八、一九五 (Pierre P. Jourdan) ゼラチン二部、フォルモール(四〇度)五部、水一〇〇〇部
よりなる浴で處理し、一八〇度に加熱してから、パラフィン二部、パラフィン油二部、トリクロールエチレン一〇〇〇部よりなる浴で處理し、最後にあらゆる臭氣のなくなる迄一八〇度で加熱する。

英特許四九〇、二一五 (Eric B. Higgins) アルブミン、グロブリンと高級脂肪酸或は石鹼のエマルジョンで
纖維、織布を處理する。石鹼は飽和高級脂肪酸の形で脂肪質を五〇%以上含有し、その溶液は醋酸或は中和せざ

る。ロート油を加へて P. 七〇—七五にするを望ましい。石鹼液は華氏二〇〇度以上で作用さす。例へばヴィスコーズ織物をアルブリン、パラフィン及び牛脂よりえたる石鹼のエマルジョンで處理し、次に醋酸で酸性にし石鹼を脂肪酸に變へてから蒸氣にあてる。

米特許二、一八七、八五八 (Rudolf Kern) 膠三五部を水一〇〇部にとかしたる液に半乾性脂肪酸 (例へば大豆脂肪酸) 六部を乳化し、之に苛性加里二部、水及びアルミニウム、マグネシウム、亜鉛、鉛又は銅の蟻酸塩二〇〇部を含む液とパラフィン一〇部、パラフィン油九〇、モンタン蠟三〇部を加へる。かくて得たるエマルジョンを均一にする爲に五五—七〇度で少くも一五〇氣壓のもとに處理する。

英特許四六九、八二四 (Victor Chemical Works.) カゼインと蟻酸アルミニウムの混合物を水と加熱して溶解したる溶液を冷却してゲルとするか或は蒸發乾固して薄片とする。この一—三%水溶液を防水劑として利用する。

英特許四九六、四九〇 (Eric B. Higgins) カゼインの如き兩性蛋白と亞鉛、アルミニウムの如き兩性化合物をつくる金屬を纖維又は織布に作用せしめたる後、酸性にする事によつて生ずる結合體の防水性を利用するに在る。例へば織布をカゼイン、苛性曹達及びアルミ酸曹達を含む水溶液に浸漬したる後空氣、炭酸ガス或は醋酸、蟻酸をふくむ蒸氣にあて、酸性にするか又はカゼイン、礬砂、石鹼薄片、アルミ酸曹達及び修酸アムモニウム或は修酸ピリヂンを含む水溶液に浸漬したる後乾燥すればよし。

ゴム ゴム防水は古くより知られ廣く利用されてゐる。生ゴムを適當な溶劑にかし、之を織布に單に塗布したり或はゴムに加硫劑其の他を混じたるものを織布に塗りて後、加壓のもとに加熱し加硫したりして使用してゐる。然しこれ等のゴム防水は織布を構成する纖維のみでなく織目の空間もゴムの皮膜で被覆する故防水性には申分なきも不通氣性である。近來通氣性のゴム防水の方法につき色々研究あり、特許の數も少くないが充分でない。

英特許四六九、五七五 (Seri Holding Soc. anon.) ゴム溶液或はゴム分散液に供試料を浸漬し、乾燥したる後固體パラフィン炭化水素のゴム溶劑にかしたる液に再び浸漬し乾燥するに在る。例へばゴムラテックスで處理し、絞干乾燥したる後パラフィン及び樹脂のトリクロルエチレン溶液に浸漬し、次いでローラーで加壓乾燥する。この方法によるものは防水性と同時に耐皺性を増すも通氣性に難がある。

英特許四四八、七一 (International Latex Processes Ltd.) ゴム、固狀疏水性有機物質等の水分散液で織布を處理するに在る、分散液の濃度は二〇%以下にする。例へばゴムラテックスとカルナウバ蠟の同量よりなる一〇%水分散液に試料を浸漬し、充分洗滌の後鹽化アルミニウム液を通して分散液を凝固し、次に過剰の鹽化アルミニウムを除き洗滌乾燥する。

(註五)

ローへは紡糸液にラテックスを添加し、これを紡糸して得たる糸を加硫して防水性の人造絹糸をえてゐる。即ちゴムラテックス(保護膠質としてカゼイン、ロシヤ膠を併用する)をビスコース液(纖維素七五%、苛性曹達六・五%)に添加して紡糸する。ラテックスの量はビスコースの二―四%重量をよしとす。かくて得たる糸

人造纖維の耐水性に就て

を四鹽化炭素或は類似の溶劑にとかしたる二—五%鹽化硫黄で處理して加硫するに在る。

英特許四七五、七三七 (Gladstone W. Worrall and Imperial Chemical Industrie Ltd.) ヲムラテックス

と硅酸曹達の混合物で處理し、乾燥したる後炭酸ガス或は鹽化水素にあて、硅酸鹽を不溶性にするに在る。

纖維素エステル及び纖維素エーテル 纖維素の吸濕性の第一原因たる水酸基を疏水性の大なる他の基にて置

換して得たる纖維素エステル或は纖維素エーテルの皮膜を纖維表面に作らんとするものである、主として利用さ

れるものは纖維素エチルエール、ベンデル纖維素等であるがベンデル纖維素はその性状より見て最もよいが、然

し高價である。纖維素エチルエーテルは仕上劑として最も普通利用され Cellofas AF, Sylvanose, Tylose 4S の

名で市販されてゐる。これ等のものはエチル化度低く五—二二%の苛性曹達液に可溶で使用にあつてはそのアル

カリ溶液に織布を浸漬し、酸又は硫酸マグネシウム液で處理して纖維素エチルエーテルを沈澱さす。又纖維素デ

カルボン酸エステルの水溶液を用ふるものもある(米特許二、一〇八、四五五〇)。これによるとフタル酸纖維素、琥

珀酸纖維素或は醋酸フタル酸纖維素等のアムモニウム、ナトリウム或はカリウム鹽の水溶液に織布を浸漬し、

これに一〇%醋酸(蟻酸、鹽酸、硫酸或は燐酸も用ひられる)で纖維素エステルを再生せしむるに在る。この際デ

エチレングリコール、トリエチレングリコール等の水溶性鹽を柔軟劑として添加しても可。

合成樹脂

纖維間隙をよく充填する爲には表面張力の小なる且つ吸着性に富むものがよくその爲には分子量の比較的小なるものが適す。然し分子量小なるものは往々揮發性、昇華性を伴ふ故に間隙充填用としては不適當で

ある。例へば石油の如きは人造纖維をこれで處理するとき著しくその濕潤強度を高めると云ふもその揮發性に難がある。又分子量が大き過ぎるときは纖維間隙に浸入しがたい。故に分子量の比較的小なる状態で纖維間隙に浸入し、こゝで分子量の大なる物質に變るものがあれば好ましいことである。合成樹脂及び其類似物質が耐水處理に適する所以はかゝる性状を具備する爲である。しかも合成樹脂にはカーボニル基、イミノ基等の極性團を有し、纖維素纖維の極性と強く結合し得る利がある。

(註七)

元來合成樹脂は人造纖維に耐絨性を附與する爲に發展したもので可なり古くから報告されてゐる。然し加工上實際的にはトータル・ブロードハースト・リー會社の英特許二九一、四七三及び同二九一、四七四がその先驅をなしてゐる。その後これに關する特許は相ついで報ぜられ今日では殆ど枚擧に暇なき状態で、纖維の耐絨性は勿論耐水性、捲縮の永久化並に艶消等の方面にも盛んに利用されてゐる。初め利用されし合成樹脂は石炭酸フォルマリン樹脂であるがこれは樹脂自體着色性あり、縮合に高温を必要とし、染色の變化をきたし易く且纖維の脆化をおこす缺點ある故現今は主として尿素フォルマリン系の樹脂が用ひられてゐる。尿素フォルマリン樹脂をつくるには兩者の混合液を八〇度附近に加熱して初期縮合物をつくり之を適當に稀釋したるものに縮合劑として有機酸を添加しこれに乾燥した供試料を浸漬する。然る時は水溶液の状態を初期縮合體は纖維間隙に浸入する。之を七〇―八〇度で中間乾燥をしたる後一七〇度内外の高温で二分間ばかり加熱して縮合を起さしめ、不溶性合成樹脂に變ぜしむるに在る。或は紡糸液にこの初期縮合物を添加して紡糸する法もある。市販の防絨、防水劑としての

合成樹脂は前述の水溶性初期縮合物で利用にあつてはこれを適當に稀釋したるものに織布を浸漬し、加熱すればよい。

合成樹脂による方法の缺點は加工費の高價の外に高温處理による作業の困難と染色物の變化、加工後纖維の脆化をおこし素地を粗剛にすること等である。近來水硫化アムモニウム、硫化アンモニウム等の硫黃化合物を添加することにより一〇〇—一二〇度の比較的低温で縮合をおこし、且つ加工品の手觸り柔軟で素地の硬化を防ぐを得るといふ。例へばホルマリン(三〇%)九〇〇部に尿素三〇〇部、硫青化アンモニウムの三〇%液一五〇部、水九〇〇部よりなる液に素地を浸漬し、絞つたる後約一三〇度で加熱する。又ヘバーライン社の獨逸特許六二五、五一九によれば尿素に多價金屬鹽(醋酸アルミニウム)を混じこれに織布を浸漬し、次にホルマリン處理を施したる後乾燥すれば柔軟性のある防皺が加工可能だと報じてゐる。^(註八)又纖維の脆化は樹脂處理後にマーセル化處理を行ふ事により防ぐ事が出来るといふ。

尿素フォルマリン樹脂加工に關する最近の特許の一例を擧げて見る。

英特許四五二、八九一(Henry Molinari) 尿素三五〇瓦、中性四〇%フォルマリン八五〇瓦、水三五〇〇c.c.

氷醋酸七五瓦の混合液に浸漬し、絞液し低温で乾燥したる後高壓釜で一〇氣壓のもとで一〇〇—一一〇度、一五分鐘加熱し遂に一四氣壓に至らしむ。然るときは人造絹糸は手觸り柔軟にして洗滌にたへ耐皺性も増大すと云ふ。

實際上合成樹脂處理は相當の耐水性を與えるが未だ充分とはいへない。これは纖維間隙が樹脂のみにより充填

されず同時に多小たりとも水分が混在しこれが熱處理に氣化して空隙をのこし、又樹脂自身が水への親和性の相當強き事等に歸因すると考へられる。

最近尿素フォルマリン樹脂以外に種々の重合物或は高級化合物を間隙充填、表面被覆による耐水處理に利用するもの多數報せられてゐる。その中最近のもので興味あるものを述べて見やう。

佛特許四五、七三八 (I. G. Farbenindustrie A. G.)

少くも一個の反應する水素原子を含む芳香族化合物

とエチレンオキサイドとの縮合物を保護膠質として利用するに在る。かゝる芳香族化合物としては石炭酸、クレゾール、ナフトール、デハイドロオキシフェニルメタン、アニリン、デフェニルアミン、フェニレンジアミン、ベンゼン、ベンゼンアルコール、サリチル酸、石炭酸とアセチレンの縮合物及び石炭酸アルデヒド樹脂等あげられてゐる。

佛特許七九一、四三五 (Studiengesellschaft für Faserbereitung mit Beschränkter Haftung) 高級脂肪酸

のエマルジョンで處理するに在る。乳化劑として石鹼を用ふ。浸漬した供試品を七〇—八〇度で短時間加熱したる後よく洗滌して石鹼臭を去る。

英特許四五八、八〇五、獨特許六三六、三九六、米特許二、〇九二、七〇一 (Studien für Faserbereitung m. b.

H.) 高級脂肪酸無水物—例へばステアリン酸無水物—を石鹼液に分散してえた水分散液で處理し、乾燥の後七〇—八〇度で一五分—一時間加熱する。

人造纖維の耐水性に就て

米特許二、一三〇、一五〇 (Alexander Nathansohn) 高級脂肪酸無水物(例へばステアリン酸無水物)或はアシルハライド(例へば ステアリン酸クロライド)でアルカリの不存在のもとで処理するに在る。浸漬した後乾燥し三五—一〇〇度で數時間加熱する。この方法によるものは柔軟性、染色性並に多孔性をそこなはず撥水性を増すと云ふ。

佛特許七七四、〇八〇、英特許四三九、二九四 (I.G.) 高級脂肪族カルボン酸或は多價アルコールより誘導されるアルデヒドの中性、酸性或はアルカリ性溶液で処理し後加熱する。これ等の化合物としてはグリオキザール、グリセロールアルデヒド、グリコールアルデヒド或はサリチルアルデヒド等が擧げられてゐる。

英特許四七七、〇二九 (Faberer-A. G.) 脂肪族或はナフテン族アルデヒドで処理し、短時間一〇〇度以上で加熱するに在る。アルデヒドはその有するアルキル基或はナフテン基は少くも十個の炭素原子を有する事、アルキル基は $O, S, COO, OCO, NR, NRCO, CONR, SO_2, NRSO_2$ 或は SO_2NR (R は水素或は炭化水素基) を含むもよし。この方法は棉、麻類、人造絹糸及び羊毛にも利用可能である。例へばヴィスコース法人絹をステアリンアルデヒドで処理し一五〇度に加熱し、酸化銅アムモニア法人絹をモンタンアルデヒドで処理し一六〇度に加熱する。又醋酸纖維素糸液に、パルミチンアルデヒドを添加して紡糸し、一四〇度に加熱してもよし。

英特許四六〇、六〇二 (I.G.) 棉・亞麻、羊毛並に人造纖維をアルコール(四個以上の炭素原子よりなる)のクロールカルボン酸エステルの水、四鹽化炭素、ベンゼン、ベンゾール、テトラヒドロナフタレン等の溶液或は

分散液で處理するに在る。アルコールとしてはブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ベンゼン、オクタール、ドデシル、ミリスチル、セチル、オクタドシル或はオレイルアルコール等をあげて居る。又是等化合物はハロゲン、水酸基、エーテル、エステル或はニトロ基を含有してもよし。

佛特許七六七、一四七(H.G.) アルデヒドとポリアルコールとの縮合物を使用する法である。アルデヒドとしてはパラフォルムアルデヒド、アセトアルデヒド、グリオキサール等をポリアルコールとしてはポリヴィニルアルコール、ポリグリセリン及びそのエステル、又はエーテル等をあげてゐる、縮合劑としては鹽酸、鹽化アンモニウム、醋酸アンモニウム等を使用する。

日特許公告六七四、昭和十五年(イー・ゲー) 少くも四個の炭素原子を有する脂肪族或はシクロ脂肪族残基を少くも一個を含み且つアルデヒドと反應しうべき化合物を纖維中に混和し、或は纖維上に附着せしめ、纖維を同時に或は後で最高五%濃度にある脂肪族アルデヒドで處理するに在る。

英特許四四六、九七六(H.G.) アミノ及びイミノ化合物による方法である。即ちイミドエステル、チオイミドエステル或はアミジン鹽の水溶液又はエマルジョンで處理するにある。これ等の化合物は少くも六個の炭素をもつ酸基を少くも一つ有し且つ少くも六個の炭素をもつアルキル基を含むを要す。例へばステアライミドエチルエーテル・ハイドロクロライド、ステアリアミジン・ハイドロクロライド等。例へばこれ等の化合物をベンゼンとエチルアルコールに溶した液で毛織物を常温で浸漬し、乾燥すれば耐久性柔軟性となる。耐皺性を附與せんが爲

人造繊維の耐水性に就いて

にはかゝる處理と共にフォルマリンを約一〇〇度で作用せしむるとよし。

日特許公告五、九九六、昭和十四年（小西行雄）

エチレンジアミンの如き脂肪族アミンの存在でチオ尿素と

フォルムアルデヒドとの初期縮合物の水溶液に稀酸、琥珀酸、クロロ醋酸、鏽酸、アムモニウム鹽の如き稍強き酸性物質の少量を添加し、之に該縮合物が更に縮合して水に不溶性になりたる場合の溶劑にして水に混和し得る物質を其れが水の共存に於て尙溶劑たる作用を保有する量だけ添加した液で人造纖維、絲條及織布を浸漬し、充分絞りたる後一〇〇—一四〇度で加熱する。

英特許四八六、〇二六(H.G.)

少くも八箇の炭素原子を有するカルボン酸アミド（少くも一箇の置換しうる

水素が窒素に結合してゐる）と重合フォルムアルデヒドとの混合物を第三アミン（ピリジン）の存在のもとで加熱し、これに無水亜硫酸を通じてえたる縮合物の溶液或はエマルジョンを用ふるにある。即ち之に棉花、羊毛、人絹、カゼイン纖維、糸並にそれ等の織布を浸漬し、七〇度以下で乾燥したる後七〇度以上で加熱する。同時に他の撥水性物質（例へばパラフィン、セレンシン、蟻酸アルミニウム等）を用ふれば効果がある。

英特許四六三、三〇〇(I.G.)

前特許と類似のもので少くも十六箇の炭素原子を含むアルキル基をもつ脂肪

族モノカルボン酸アミド或は尿素誘導體で處理したる後、脂肪族アルデヒドを作用して纖維の表面及び内部にその縮合物を生成せしむるに在る。或は兩者の縮合物を作り、之に試料を浸漬しても又は人造纖維に在りてはその紡糸液に之等縮合物を添加し紡糸してもよし。本特許の追加たる同社の英特許四八五、五九三は動物性纖維並に

蛋白纖維の耐水性附與をのべてゐる。

英特許四六七、一六六(I.G.) 棉花、人絹等の如き纖維素よりなる纖維に防水性を附與する方法である。即ち供試品を少くも四箇の炭素原子を含む脂肪族或はシクロ脂肪族基を少くも一箇をもつアミンの水溶性鹽と、炭素原子十箇以下よりなりアミノ基或はイミノ基或はN原子を二箇或はそれ以上を含む化合物に作用せしむる後(或は同時に)これをアルデヒド處理を行ひ、撥水性物質を纖維表面並にその内部に生成せしむるに在る。アミン鹽としてはステアリアルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、オレイルアミン、リシノールアミン、鹽化セチルアミン、エチレン・ジアミノステアリン酸、エチレンジアミノモノステアリン酸アミド等を、これに添加する化合物としてはエチレンジアミン、メラニン、アンメリン、ヘキサメチレンテトラアミン(ウロトピン)、尿素、チオ尿素、 Guanidine、 Guanilurea、ビュレット、デシヤンジアミン、フェニレンジアミン等を擧げてある。

英特許四六一、六七〇、佛特許八〇六、九四四(I.G.) 棉花、人絹、羊毛等を $\text{R}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{OR}$ 或は $\text{R}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{R})\text{R}$ なる一般式をもつ化合物の溶液或は分散液に浸漬し、後五〇—一〇〇度で加熱するに在る。上記の式中 $\text{R}\cdot\text{R}'$ は何れも有機化合物基(但し少くも其の一つは少くも五箇の炭素原子よりなる脂肪族基たれ) R は水素或は有機化合物基を表はす、適當の化合物としてはヘキシルエチル、デオクタデシル、オクタデシルエチル、ドデシル、セチル、オレイル、オクトデカンデオール炭酸鹽及びオクタデシルエチル、オクタデシル、デオクタデシル

人造纖維の耐水性に就いて

ル、オクタデシルハイドロキシエチルウレタン等をあげてゐる。

近來耐水劑、耐酸劑として共重合體の利用が盛になつた。共重合體はモノマーの混量により種々特性ある物質を得らるゝ故に利用上興味がある。例へば鹽化ヴィニル樹脂は軟化點高く、吸濕性低く、耐酸、耐アルカリ、耐油其他化學藥品に對する耐性大で醋酸ヴィニル樹脂は軟化點低く、吸濕性比較的大で、透明性が優れてゐるが鹽化ヴィニルと醋酸ヴィニルよりなる共重合體は吸濕性低く、軟化點高く、化學藥品に對する耐性すぐれ、然かも鹽化ヴィニルの混量によりこれ等の性状がいろいろに變る。

最近ヴィニル系樹脂の外にマレイン酸誘導體が種々の共重合體を生成することが明かにされ、これとオレフィン化合物との共重合體が耐水處理に用ひられるに至つた。これに關するI・G社の特許は頗る多いが左にその數種をあげて見る。

英特許四六四、八六〇、佛特許八〇九、二八九(I・G) オレフィンのカルボン酸と他のオレフィン化合物(十
二箇の炭素原子を有する脂肪族基をもつ)の共重合體で紡織品を處理するに在る。例へばヴィスコーズ法人絹處
理劑として次のものを舉げてゐる。ステアリン酸ヴィニルと無水マレイン酸、パルミチン酸ヴィニルと無水マレ
イン酸、ヴィニルオクタデシルエーテルと無水マレイン酸、ヴィニルドデシルエーテルと無水マレイン酸、マレ
イン酸のデオクトデシルエステルとヴィニルエチルエーテル、アクリル酸とヴィニルオクタデシルエーテルの共
重合體等。

英特許四七七、八八九、佛特許八二二、三三四 (I.G.) マレイン酸或は其誘導體と重合性のあるオレフィン化合物 (但し兩者の中少くも一つは十箇或はそれ以上の炭素原子をもつ脂肪族基を有すること) との共重合體と炭化水素或は脂肪族化合物 (但し十箇或はそれ以上の炭素原子を有す) とで處理するに在る。アルミニウムも同時に使用される。例へば棉織物を乳酸溶液で處理し、乾燥したる後マレイン酸オクタデシルとヱイニルエテルエーテルとの重合體とステアリン酸メチロールアミドで處理する。

英特許四七二、六一三 (I.G.) 前特許と類似のものである。α-β-エチレンデカルボン酸と脂肪族アルコール (少くも六箇の炭素原子を含む) 或はデ・エステルとオレフィン化合物 (但しアクロレインを除く) との共重合體を溶液又は分散液として使用するに在る。この方法は棉、人絹、羊毛にも利用可能である。例へば酸化銅アムモニア法人絹をマレイン酸デ・ヘキサデシルとメチルメタクリレートとの共重合體の四鹽化炭素液で處理する。

米特許二、一六〇、三七五 (I.G.) 前述特許を更に廣汎にしてゐる。即ち $R_1 \cdot CH=CH \cdot R_2$ なる式で表はされる化合物と $CH_2=CH \cdot X$ なる式で表はされる化合物よりなる共重合體で處理する。但し $R_1 \cdot R_2$ が $COOH$, $COO-alkyl$, CN , $CONH_2$ 又は共通 CO_2 を表す X は R , OR , $OOCR$ (R は少くも十二箇炭素原子をもつ脂肪族炭化水素) を示す。例へばマレイン酸デメチルエステルとヱイニルオクタデシルエーテル。

米特許二、一六八、五三四 (I.G.) 前特許の擴張である。無水マレイン酸とヱイニルオクタデシルエーテルとの共重合體又は類似の共重合體と少くも十箇の炭素原子をもつ脂肪族炭化水素、脂肪族アルコール並にエーテ

ル、脂肪族カルボン酸、そのエステル、無水物、アミド、メチルロールアミド並にイソシヤイアネート及び他の化合物のハロゲン誘導體云々より導かれる化合物で處理したる後乾燥するに在る。然るときは共重合體と前記の少くも十箇の炭素をもつ化合物(例へばイソシヤン酸ステアリル)の結合により防水性がえられる。前記類似の共重合物としては少くも十箇の炭素原子をもつ脂肪族基を少くも一を含み、無水マレイン酸並に $R_1CH=CH_2$ (R_1R_2 はCOOH, COOalkyl, CN, CONH₂を意味す)なる式をもつ化合物より導かれる化合物と重合性あるオリフィン化合物より生成されるものである。

三

本質的方法

纖維素纖維の吸濕性の第一原因は前述の如くその有する水酸基の水に對する親和力にある。故に水酸基を他の疎水性の基或は原子團で化學的に置換せしむれば吸濕の原因は除かれ纖維の耐水性は増加する理である。即ち纖維素のエステル化或はエーテル化はこれである。事實纖維素はエステル化、エーテル化度に比例して吸濕性を減少する。然し實用上纖維又はその製品の形でこれを構成してゐる纖維素分子のエーテル化、エステル化は困難でこれ等の纖維素誘導體の纖維をえる爲には豫め纖維素エーテル、或はエステルを作りこれを紡糸液として紡糸せねばならない。

(註九)

纖維の状態で本質的にエステル化するものに化繊式醋酸人造纖維がある。これはヴィスコース法人人造纖維を稀アルカリ液に浸漬して膨潤せしめ、次に水醋酸處理をなしたるものを無水醋酸四部、硫酸〇・〇六部、ベンゾール一八部よりなる醗化浴で一五—三〇度で一—六時間醗酸化を行ひたる後、浴液を除き水洗し、最後に二—三時間水で煮沸して安定化して得たるもので醋酸含有率約六〇%で普通の醋酸纖維素人織より大である。

然し現今實用上廣く利用されてゐるものは纖維表面をエステル化又はエーテル化して疎水性の纖維素誘導體の皮膜を形成せんとする方法である。これに關する研究、特許は頗る多いが左に興味ある方法をあげて見ん。

フォルマリン 纖維素纖維をフォルムアルデヒド處理をして耐水性を附與せんとする方法は可なり古く、一九〇一年エシヤリールの特許(英特許三七四、七二四)がある。これによれば乳酸、醋酸或は明礬等の酸或は酸性物質存在でフォルマリン水溶液に常溫で人絹を浸漬し、次いで遠心脱水機にかけて液の大部分を去り、密閉器中で乾燥す。この際四〇—五〇度で四—五時間加熱すれば結果良好なりと。然し其の後この方法はあまり願はれなかつたが近來再びエシヤリールの方法の改良されしものが耐水性、耐皺性附與の特許として現はれて來た。

(註七)
 アウエルバツハによれば纖維素をフォルマリンで處理するときは纖維素の水酸基二個はフォルマリンと結合してメチレン纖維素を生成し、同時に水を遊離すと。この反應は可逆反應であるから生成せる水の除去を必要とし、その除去の程度で種々のメチレン化度のものがえられる理である。然し酸性浴ではメチレン纖維素の酸に對する不安定により、メチレン化度には P_{H} 濃度により限界がある。(註十一)

人造纖維の耐水性に就いて

を燐酸でHを—二—六にしたフォルマリンに十二時間浸漬して耐水性のものをえてゐる。氏はこの温潤強度増加を纖維素纖維がグルコース基の平行連鎖よりなるとすれば異なる鎖に屬す二個の水酸基がフォルムアルデヒドと結合する結果としてゐる。然しエチレン纖維素生成には異論もある。

(註十二)

(註十三)

本反應で觸媒として添加される酸は生成纖維を脆化せずと云はれてゐるが更に天然ゴム、メタ燐酸曹達、水酸化アルミニウム等を添加するか或は之等の物質で前処理すれば脆化の懸念は全くないと云ふ。實際上フォルムアルデヒド処理は良好な耐緻性及び耐水性を生じ、且つ處理劑の廉價、操作の簡單の利はあるが製品は染料に對する親和力を低下し、操作方法によつては相當脆化し、摩擦に對する抵抗力を害なふ難がある。左にこの處理法に關する特許を擧げて見る。

英特許四四五、二四三(Böhme Fettechemie G. m. b. H.) 天然樹脂又は蠟狀物質とアルデヒドで強有機酸

の存在のもとで處理し、乾燥後少くも一三〇度で加熱するに在る。例へばヴィスコーズ絹をコロフォニウムの五%テトラフルフルアルコール溶液に浸漬し、搾液後〇・五%水醋酸を含む五%フォルマリン液に浸漬し、絞つたる後、一五〇度で二〇分間乾燥する。

同社英特許四四七、六五一はフォルマリンによる疎水性、耐緻性及同時に不溶性石鹼固着による防水性の効果を同時に得んとするものである。即ち蠟狀物質、石鹼液(或は脂肪酸)で處理してからアルデヒド、低級脂肪酸及び不溶性石鹼を生じうる多價金屬鹽の溶液で處理するに在る。例へばヴィスコーズ絹織物を硬化抹香鯨油五〇瓦、

マルセル石鹼一〇瓦、膠五瓦を水一立に含むエマルジョンで六〇度で処理し、搾液後フォルムアルデヒド五瓦、氷醋酸五瓦、明礬五%を含む液に浸漬し、搾液後一五〇度で二〇分間乾燥する。

英特許四五五、四七二 (Heberlein & Co. A. G.) フォルムアルデヒド、その重合體或はフォルムアルデヒドを生ずる化合物で觸媒の存在のもとで処理するに在る。觸媒としては塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、醋酸アルミニウム、チオシヤン酸アルミニウム及び明礬等のアルミニウム鹽が用ひらる。例へばヴィスコーズ織物を三七%フォルマリンに一%硫酸アルミニウムを含む液で五分間、四〇度で処理したる後原量の二倍量になる様に搾液し、七〇度で速に乾燥し、後九〇度で五〇分間加熱する。同社佛特許八〇九、九七七によれば觸媒として前記のもの外に塩化第二水銀、燐酸、鹽化第一鐵、加里明礬等をあげてゐる。

英特許四六〇、二〇一 (The Calico Printer's Association Ltd.) フォルムアルデヒド及びこれを生ずる物質と酸化性酸或は加熱してかゝる酸を生ずる化合物で處理するに在る。これ等の酸としては硝酸、過燐素酸アムモニウム或は過硫酸アムモニウム等が用ひられる。例へばヴィスコーズ絹布を醋酸アルミニウム溶液に浸漬し乾燥後一時間蒸熱する。次に一六%フォルムアルデヒドと〇、二%濃硝酸を含む溶液に浸し、乾燥後二〇〇度で五〇秒加熱する、次に〇、〇五%炭酸曹達水溶液で六〇度で十分間洗滌し、最後に熱石鹼液で五分間處理する。

英特許四七一、九八八 (Böhme Fettechemie G. m. b. H.) 燐酸を除く遊離の酸又は酸性を呈する鹽類により $\text{P}_{\text{H}} 1.25-1.33$ とせるアルデヒド或はアルデヒドを生ずべき物質を含む浴で處理し、次いで $1.30-1.70$

度で加熱する。この際膠、ゼラチン、砂糖、可溶性纖維素誘導體を纖維保護劑として添加してもよし。例へばヴィスコーズ絹製品を酒石酸、鹽化カルシウム、フォルマリン (P_H二・九) の混合物よりなる浴で二分間三〇度で處理し、絞液して一三〇度で二分間乾燥する。纖維保護劑としては葡萄糖を使用する。

米特許二、二一八、六八五 (U.S.) ヴィスコーズ絹製品を鹽酸の如き非酸化性酸の存在のもとでフォルマリンの如くフォルムアルデヒドを生ずるものに浸漬し、次いで一〇〇^瓦或はこれ以下のモノオレイルアミン又は適當の有機化合物で處理し、最後に一〇〇—二〇〇度で加熱するに在る。適當な有機化合物としては少くも四箇の炭素原子をもつ有機鹽基で、それ自身又はフォルムアルデヒドと樹脂を形成しない脂肪族アミン或はポリエチレンオキシエーテルである。

英特許四七七、〇八四 (The Calico Printer's Association Ltd.) 染色或は染色せざる織物をフォルムアルデヒドと芳香族スルフォン酸で處理し、約七〇度で乾燥洗滌する。例へばヴィスコーズ絹織物をオーフェノール・ピスルフォン酸を含むフォルマリソ液に浸漬したる後八〇度で熱空氣乾燥をなし、次いで微アルカリ溶液で洗ひ乾燥する。

イソシヤン酸又は其の誘導體 纖維素纖維に含窒素化合物を固着せしむる一法としてイソシヤン酸及びその誘導體が用ひられてゐる。イソシヤン酸型はその含む極性團により纖維によく固着するのみでなく纖維素の水酸基と結合してウレタンを生成すると考へらるゝが故に纖維との固着は頗る強いと思はれる。且つ染料に對する特

に酸性染料に對する親和力を増加し、良好な疎水劑である。脂肪酸、ナフテン、ステロール系イソシヤン酸鹽の外にチオカルバミン酸鹽及びアヂド類も又同一の目的に使用される優秀な疎水劑である。これ等に關する特許も I・G社を中心として數多あるが二、三を擧げて見る。

英特許四六一、一七九(L.G.) $R \cdot X \cdot N = C = Y$ 或は $R \cdot X \cdot NH \cdot C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \text{halogen} \\ Y \end{matrix}$ なる一般式をもつ化合物。但し R は少

くも四箇の炭素原子を含む脂肪族、單元素環を、X は炭化水素、或は O、S、N 或は CO で R に結合してゐる炭化水素を、Y は O 或は S を表はすものとす。又 $R \cdot N = C = O$ 或は $R \cdot NH \cdot C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \text{halogen} \\ Y \end{matrix}$ も用ひられる。但しこの化合物に於ける R は少くも五箇の炭素原子を含む脂肪族炭化水素を示す。適當な試薬としてステアリルイソシヤン酸鹽、デブロムラウリルイソシヤン酸鹽、p-エドテシルフェノールイソシヤン酸鹽、ヒドロキシエチルシヤン酸鹽のセチルエーテル、アミノエチルイソシヤン酸鹽、ヘプタデシルマस्टードオイル、ヘキサデシルカルバミン酸鹽化物、p-1オクチルフェニルチオカルバミン酸鹽化物及び高級脂肪族アミンよりえられるイソシヤン酸鹽等が擧げられてゐる。これ等の溶液中に棉花、人絹、羊毛及び絹等の製品を浸漬し乾燥する。乾燥時間及び温度は充分注意を要す。

英特許四七四、四〇三 (Farberer-A. G.) 少くも十箇の炭素原子をもつ飽和アルキル基或はステロール族アルコールの不飽和基をもつアルキル、アラルキル或はシクロアルキル基を含むイソシヤン酸鹽で處理するに在る。イソシヤン酸鹽の一般式 $R \cdot CONCO$ であるが O、S、N、COO、OCO、NR、CONR、NRCO、SO₂、NRSO₂、

SO₂NR (但しRは水素或は炭化水素基)の原子或は基を含むもよし。脂肪酸酸アジドも又使用される。例へばヴィスコーズ絹をオクタデシルイソシヤン酸鹽溶液に處理し、一〇〇度に加熱し、次いで一四〇度に熱する。又酸化銅アムモニア法人絹をエイコシル・イソシヤン酸鹽溶液に浸漬したる後一五〇度に加熱し、梳毛毛織物をオクタコサン酸アジドで處理したる後一四〇度で加熱する事により疎水性を附與する。本特許と類似のものに米國特許二一七三三〇一九 (Heberlein Patent Corp.)がある。

第四アムモニウム鹽

鹽化アムモニウム (NH₄Cl) の水酸基を有機基で置換されたと考へらるゝもので R・N(R'R''R''')Xなる一般式で現はされるものを第四アムモニウム鹽と云ふ。但しRは種々の有機基を示しN(R'R''R''')のNは第三級アミン(トリアルキルアミン或はピリヂン)Xはハロゲン(ときに醋酸基、蟻酸基、或は磷酸基)を示す。

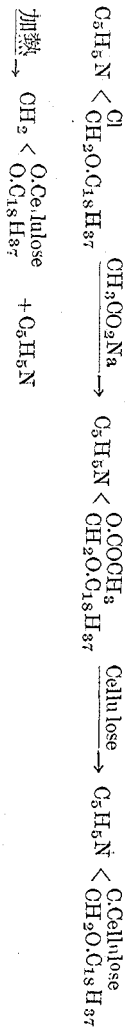
近年第四アムモニウム鹽に關する研究頗る盛んで殊に染色方面に著しい用途を示し注目されてゐる。即ちバツト染色の木棉よりの色抜き劑として(例へば英特許四二二、四六六)均一染色助劑として(例へば英特許四三五、四三二)染色の堅牢性及び酸性染料に對する親和力の附與劑として(例へば英特許四四〇、六四七)等これである。

最近撥水仕上劑として市販され、好評を博してゐるペランP.Fはこの第四アムモニウム鹽の一種である。ペランP.Fは英國の Imperial Chemical Industries Ltd. 發賣で同社英許四六六、八一七によればその一般組成は ROCH₂N⁺(R'R''R''')X⁻と表はされる。この際Rは十二箇或はそれ以上の炭素原子をもつ脂肪酸炭化水素、

NR'R''R''' は複素環式基或は脂肪族第三アミン、X はハロゲンを示す。例へばオクタデシルアルコールとパラアルデヒドを乾燥塩化水素で処理したるものにピリジンを用いてえらるゝ $C_8H_{17}N \langle \text{Cl} \rangle CH_2O.C_{18}H_{37}$ (オクタデシル・オキシメチルピリジニウムクロライド) はこれである。

ベランPFは白色結晶粉末で水の冷液では分散状態を示すが三五—四〇度位では溶液状態となる。使用にあつて〇・五—四%水溶液をつくり、これに醋酸曹達(使用せるベランPFの三分の一量)を加へたる液で供試品を浸漬し、絞液したる後室温で乾燥し、最後に九〇—一二〇度の高温処理を行ひ次にベンゾールで洗滌する。

この工程に於て次の反応がおこるものと考へられる。



即ち繊維素のオクタデシルオキシメチレンエーテルが生成される。かく繊維素中の親水性の水酸基が疎水性の炭化水素の長鎖に置換さるゝ結果、良好な耐水性と同時に柔軟性が附與されると考へられてゐる。

ベランPFに關する實驗結果は種々發表されてゐるが概して良好な結果を與えてゐる。(註十四)
最近 Chwala は人絹糸、ステープルファイバー糸及びステープルファイバーと棉花の混紡糸についてベランPF處理の實驗を行ひたる結果、吸水量及び濕潤強力の減少率等より相當の耐濕化は認めうるが充分なる耐水化はえられない事を明かにし

人造繊維の耐水性に就て

ペランPFと纖維素との間におこる前記の如き化學反應の不充分に歸因する事を報じて居る。

ペランPFによる耐水化はかゝるエーテル化反應もおこり得るであらうが他の第四アムモニウム鹽の如くペランPFの水溶液で示してゐる陽性電荷が纖維表面の陰電荷を中和する作用に歸因する事大なりと考へられる。

ペランPFは高價ではあるが處理操作簡單で、處理物は柔軟で觸感よく通氣性をそこなはず且つ洗滌、ドライクリーニングにも堅牢で最も好ましき耐水柔軟劑であることは否まれない。

ペランPFの成功は撥水性第四アムモニウム鹽化合物の研究を旺盛ならしめ最近種々の撥水性第四アムモニウム鹽が報ぜられてゐる。

英特許四七七、九九一、佛特許八二二、七八七 (Imperial Chemical Industries Ltd.) $NR'R''CH_2N(Ter)X$ なる一般式をもち水性媒質により使用せらるゝ第四アムモニウム鹽で浸漬し、且つ必要あらば乾燥したる後かゝる鹽が分解をうける溫度で加熱する。前記式中R'及びR''は少くもその一つは十個又は夫以上の炭素原子の脂肪族炭化水素よりなるか或は之を含有する基を意味し、N(Ter)は脂肪族或は複素環式第三アミンの窒素を意味しXは造鹽性酸基を表す。NR'R''は Ap-CO-NR''、或は Ap-N(COOR') (但しApは十個或はそれ以上の炭素原子を含む脂肪族基)でも可なり。例へば、ステアラミドメチルピリヂニウムクロライド、プロマイド又は硫酸鹽、ステアロメチルアミドメチルピリヂニウムクロライド、N・カルボメトキシヘプタデシルアミノメチルピリヂニウムクロライド、パルミトアミドメチルピリヂニウムクロライド等擧げられてゐる。

これ等の鹽の製法については同社英特許四七一、一三〇、同四七五、一七〇がある。

米特許二、一四六、四〇八 (E. I. du Pont de Nemours & Co.) では疎水劑として一般式 $RCO NHCH_2N$

(Ter)Xをその物質を報じてゐる。但しRは炭素原子七個より少くないアルキル基を表し、N(Ter)は第三アミンをXは解離恒数 0.01 より小さな有機酸基を意味する。

英特許四九四、七六一 (Farberer, A. G.) $RC=(NH)OCH_2NX$, $RCONHCH_2ONX$, $RCHOHC=(NH)OC$
 H_2NX (但しRは少くも十箇の炭素原子よりなる脂肪族基)なる一般式をもつハロメチルエーテルの第四アムモニウム化合物で纖維素又はその誘導體或は羊毛を原料とする糸、織布を處理し、後加熱したる後ベンゼン或は石鹼で洗滌し疎水性を與える。この處理法と同時にフォルムアルデヒド或はこれと尿素、合成樹脂或はその初期縮合生成物處理を行ひ耐皺性を附與するを得。例へばヴィスコーズ絹製品を一分子のステアリン酸アミドと二分子の $(CH_2O)_2$ の混合物に乾燥鹽化水素を作用せしむるか或は一分子のステアリン酸メチロールアミドと一分子の $(CH_2O)_2$ の混合物を乾燥鹽化水素で處理して得たるクロールメチルエーテルのピリデニウム化合物の水溶液で飽和せしめ、乾燥後九〇度に加熱する。

同社四九四、八三三に於ては $ROCH_2SCN$ なる式をもつチオシヤン酸メチルエーテルよりえられる第四アムモニウム化合物を擧げてゐる。式中Rは少くも十箇の炭素原子をもつ飽和アルキルを含むアルキル、シクロアルキル又はアラルキル基或はステロール系の飽和又は不飽和アルコール基を意味する。かゝる第四アムモニウム化合

物の水溶液にアルカリ金屬、アルカリ土金屬の弱酸との水溶性鹽を添加して用ひられる。これは供試品を加熱する際損傷を防ぐ爲である。これ等の鹽としては醋酸ナトリウム、重炭酸曹達、シヤン酸加里が用ひられる。又エーテルは單獨で耐水附與劑として使用される。例へばオクタデシルチオシヤンメチルエーテルと第四トリメチルアミンとの化合物をヴィスコーズ紡糸液に添加し、耐水性、耐皺性の糸がえられる。

同社英特許五〇三、一七三は更に次の化合物を報じてゐる。即ち ROCONH_2 、 RCONHNH_2 、 RCONHCONH_2 なる式をもつウレタン、ヒドラジド、一部アシル化する尿素のハロメチルエーテルの第四アムモニウム化合物である。但しRは少くも十個の炭素原子よりなる脂肪基を意味する。

英特許四九六、一三二 (IG) 第三アミン或は第三ポリアミンの存在のもとで $\text{R}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{R}'$ なる式で表はさるゝハロ・エーテルの水溶液又は分散液に供試品を浸漬する。但し式中Xはハロゲン、R・R'は少くも六個の炭素原子をもつアルキル、アラルキル、アリル或はシクロアルキル (R'はHでも可) 基をしめす。浸漬間或は浸漬後に加熱するを要す。若し醋酸アルミニウム、パラフィン或は高級脂肪酸アミドメチロール化合物の如き疎水性物質を同時に或は後處理に用ふれば疎水性は一段と強化される。又浸漬中にアルキレンオキサイド (例へばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブタジエンオキサイド等) で處理するもよし。本法は動物性纖維に利用して効果がある。例へば梳毛毛織物をピリヂンとステアリルクロールメチル・エーテルの四鹽化炭素溶液に浸漬したる後絞り九〇度で加熱する。

英特許四九六、一三〇(IG) 前特許と同一の作用が纖維素纖維にも同様の撥水性を與える事をのべてある。例へば染色せるヴィスコーズ人絹をチ(オクタデシルオキシメチル)テトラメチレン・デアムモニウム・デクロライドと蟻酸アルミニウムで処理し、遠心除液の後二二〇—一三〇度で加熱する。又人絹製品を酒精苛性曹達に浸漬し絞り乾燥した後エチレンオキシドの四鹽化炭素液で処理し、次いでパルミチルオキシメチルトリエチルアムモニウムクロライド、棕櫚油脂肪酸メチロールアミド及び醋酸アルミニウムを含む浴で処理する。

英特許四七八、五七一(IG) ベンゼン核に一個或は一個以上の脂肪族炭化水素(少くも四個の炭素原子よりなる)をもつフェノールにフォルマリン及び鹽化水素を作用せしめてえたるクロールメチル誘導體を第一、第二又は第三アミンと縮合せしめるときは第四アムモニウム化合物をえられる。例へばイソブチルフェノールを $(\text{CH}_3\text{O})_2$ で処理し鹽化水素で飽和してえたるクロールメチル化合物をピリジンと作用せしむる事により生成される。

同社の英特許四八九、四九三にはかくしてえたる第四アムモニウム鹽の溶液又はエマルジョンで羊毛、棉花、絹糸、ヴィスコーズ人絹等を処理し、必要あらば乾燥後加熱する事により耐水性を附與し得ると。適當な溶媒としては水又は四鹽化炭素をあげてゐる。又かゝる化合物と不飽和カルボン酸或はその誘導體とオレフィン化合物との共重合物を併用するも可。かゝる共重合體はマレイン酸とヴィニルオクタデシルエーテル、マレイン酸モノデシルとヴィニルデシルエーテル又はマレイン酸モノメチルとステアリン酸ヴィニル等よりえられる。例へば

人造纖維の耐久性に就いて

人絹をパラフィン、ポリヴィニルアルコール或はポリアクリル酸曹達及び無水マレイン酸とヴィニルオクタデシルエーテルよりなる共重合體のエマルジョンで処理し、乾燥の後クロールメチルドシルフェノールとピリジンよりえたる第四アムモニウム鹽に浸漬し一一〇—一二〇度で加熱する。

米特許二、一六八、五三五 (IG) ステアリルオキシメチルピリジニウムクロライド或は第三アミンと

ROCHXR' (Xはハロゲン、ROは少くも炭素十二個を含むアルコール基、R'はH又は脂肪族、芳香族、シクロ脂肪族炭化水素基を意味す)なる一般式をもつ α -ハロエーテルとの縮合生成物と左記の共重合體で処理したる後浸漬試料を温度を高めて加熱するに在る。しかるときは第三アミンと α -ハロエーテルよりえた縮合體とかゝる共重合體は結合して防水作用を呈す。但し共重合體は少くも十個の炭素原子をもつ脂肪基族を少くも一つを含み無水マレイン酸並に $R_1CH_2CHR_2$ (R_1, R_2 は $COOH, COOalkyl, CN, CONH_2$) なる式で表はされる化合物より導かれる化合物と重合性をもつオレフィン化合物より生成される。

英四八七、六四五 (Max Flores and Wilhelm Essers) 本特許は英特許四七四、四〇三(四〇三頁)の追加である。少くも十個の炭素原子を有する高級脂肪族アルコールの α -ハロエーテル又は α -ハロチオエーテルを第四アムモニウム化合物の形にして水に溶かし、之に水溶性シヤン酸を混じたる液で繊維素、纖維素誘導體及び羊毛よりなる織布を処理し乾燥したる後加熱するに在る。例へば人絹織物をステアロキシメチルピリジニウムクロライドとシヤン酸加里の水溶液に四〇—五〇度で浸漬し、乾燥したる後一四〇度で加熱する。

英特許五〇七、六八七 (Max Flores and Wilhelm Essers.) $RXNH_2$ (R はアルキル、アリル、シクロアルキル

又はアラルキル基 X は CO 又は SO_2 を示す) なる式をもつ化合物と CH_2O 又は $(CH_2O)_3$ との縮合生成物を脂肪酸クロライド又は少くも十個の炭素原子を有する脂肪族基を含むクロールカルボン酸エステルで処理したる後、第三アミンで処理して得られる水溶性第四アムモニウム化合物を使用するに在る。例へばピートルエン、スルフオンアミドと $(CH_2O)_3$ と溶融してえたる生成物をステアリロールクロライドと処理し、最後にピリジンと作用せしむ。

四

かく繊維の耐水性附與法として現今利用されてゐるものは頗る多いが何れの方法も繊維の濕潤強度の點に於て又防水効果の永久性の點に於て満足とは云ひ難い。ペラン P F の如く第四アムモニウム塩系の化合物は繊維の親水性の基を疎水基に化學的又は電氣的に置換する點に於てその方法が本質的であるだけ機械的な空間充填によるものより効果は永久的であり、繊維本來の性状を損ふことが少ないと考へられる。

(註十五)

金丸氏は纖維素纖維の有する陰電荷を適當な陽性物質例へばアルミニウムの酸化物、水酸化物、高級有機酸鹽類 (アルニウム石鹼) を用ひて電氣的に中和せしめ特性ある効果の生成を報じゐる。この方法は氏も述べてゐる如く中和たらしむる最適條件の決定の困難もあり、この中和現象は纖維の全組織におこらず陰性或は陽性が部分的に残る爲に耐濕性が充分でない等實際的には相當の難點はあるが理論的に興味がある。

然し何れにしても現在の耐水處理法は人造纖維の組織構造はその儘にしてその補強をはからんとするものでミセル又は分子の配列に關し考慮をほらはざる故眞に本質的のものとは云えぬ憾がある。本質的に強力大なる人造纖維を得るには出来るだけ高重合度の纖維素よりなる纖維をつくる事並に纖維を構成するミセル又は纖維素分子の配列を均齊ならしむることである。

(註十六)

纖維素分子の重合度とこれが構成する人造纖維の機械的性状に關してはスタウデンガーの興味ある研究がある。これによれば重合度の高いものよりなる纖維は一般に強度大で且つ濕潤強度對乾燥強度の比が高く、その他纖維として好ましき性状を具備する。例へば往時のヴスコーズ法絹は重合度二〇〇—二五〇に過ぎなかつたが現今は平均三〇〇を示し、優秀な性状により注目されてゐるラヌーザには重合度八〇〇のものあり、新しいヴィストラも五〇〇或はこれ以上の値を有し、又酸化銅アムモニア法によるものも一九一四年以前のもの二八〇であつたが現時の優れたものは五〇〇—五五〇の高重合度をもつてゐる。

近來アルカリ纖維の老成の廢止或は老成時間短縮等が問題視され、研究されてゐるはこれによる分子の酸化崩壞をのがれんとするものである。然し高重合度は紡糸液の粘度を高くする故に今日の紡糸方法では重合度も一定の限度がある。こゝに高粘度紡糸の課題がある。この問題の解決には今後の研究に待たねばならないが高重合度の纖維素分子よりなる纖維の製造は濕潤強度を高める一法である。

ミセル又は纖維素分子の配列の正しい人造纖維を得る方法としては紡糸の際張力を加へる緊張紡糸法が今日利

用されてゐる。この方法による強力増加の主因は全くミセル、分子配列の均齊に在る。このミセル又は鎖状分子の並列の均齊は纖維素自身のもつ水酸基相互の素引力を飽加せしめて遊離水酸基による水分子の吸引を防ぎ、更に纖維組織の緻密度を増して毛細管作用による水の浸透を減、纖維の吸水性を少くする。この結果濕潤強度の増加が豫期されるのである。然しかゝる方法による人造纖維もその横断面によつても知る如くミセル配列の均齊なるは皮層の部分にとゞまり、大部分をしむる中心層の部分は依然として亂雑不規則な配位をとつてゐる。この事實は凝固の際纖維素再生が均一に起るものでなく先づ周邊に起り、これが緊張と共に皮膚を形成し、凝固液の纖維内部に浸入するを妨ぐる結果、内部に於ては緊張の際は未だヴィスコース又はキサンテートの状態にあり、これが紡糸終了の後まで徐々に變化して再生することを示すものである。若し適當なる方法により内部まで纖維素分子の定位をとらしむるをえば纖維の耐水性の問題も自ら解決するのではないかと考へられる。

(註十七)

最近堀尾氏等は紡糸に際し、尙未分解のキサンテートを幾分含む糸條を凝固浴より出た瞬間又は極めて短時間の後適當な緊張のもとで熱處理を施して固定せしめ、相當内部まで定位をとらしむるを得たことを報じてゐる。氏に依れば普通人造纖維の皮層は斷面積の三五—四五%の範圍をいでざるに、この方法によるものは七三%に及び、纖維の濕潤強度は普通の方法によるものに比し五〇—八〇%も高められ、その上強力増加に附隨する伸長減少も來さないと云はれてゐる。

この方法が果して工業的に成功し得るや否やは今後の研究に待たねばなるまいが人造纖維の耐水性問題の根本

的解決に對する一つの曙光を與えたるものとして極めて注目し値すると考へられる。(昭和十五年九月二十日稿)

参考文献

- 註一 K. H. Meyer, Ber., **70** (1937), 266.
- 註二 Elmer O. Kraemer, Ind. Eng. Chem., **30**(1938), 1200.
- 註三 J. M. Preston, J. Soc. Chem. Ind., **50**(1931), 199.
- 註四 小原龜太郎, 日本學術協會報告第九卷第一號(昭和九年)
- 註五 H. Roche, Rayon Text. Monthly, **18** (1937), 303
- 註六 William Koch, Ind. Eng. Chem., **29** (1937) 687.
- 註七 F. Ch. Rossiter and W. Gh. Davis, F. P. 258,357 (1925)
- 註八 J. Warklin, Rayon Text. Monthly, **19** (1938), 567.
- 註九 篠田鏝, 纖維素工業, 十卷(昭和九年) 一一四頁
小栗捨藏・照井總治, 工業化學雜誌, 三四編(昭和六年) 一〇九一頁
- 註十 J. Auerbach, Mellind Textilver., **19** (1933), 512.
- 註十一 L. Meunier & R. Guyot, Compt. rend., **188** (1929), 506—8.
- 註十二 F. C. Wood, J. Soc. Chem. Ind., **50** (1931), T 411.
- 註十三 C. H. S. Tupholme, Text. Col., **60** (1933), 713.
- 註十四 A. Chwala, Mellind Textilver., **19** (1933), 905—10.

註十五 金丸 鏡、中村孝義、工業化學雜誌、三九編(昭和十一年) 七一三頁、八五八頁

金丸 鏡、上野誠夫、同 右、四〇編(昭和十二年) 一七八頁

金丸 鏡、白鳥昌、中村孝藏、同右、四一編(昭和十三年) 二七六頁

註十六 H. Standinger & M. Sorkin, *Melliand Textilber.* 18 (1937), 691.

H. Standinger & Fr. Reinecke, *Kunstseide*, 8 (1939), 280.

註十七 堀尾正雄、日本化學纖維講演集(昭和十四年) 第四輯

堀尾正雄、帝人タイムス、第十五卷(昭和十五年) 一一頁