

ポリオレフィン系繊維の染色

—ハロゲン処理法を主体として—

麓

泉

I 緒 言

ポリオレフィン系繊維（ポリプロピレン・ポリエチレン）は化学構造的に単なる炭化水素の連鎖から成ってをり、染料と親和性を有するか、あるいは定着させるに足る官能基を全く持たず、また高度の結晶性を有し、疎水性であるので数多くの合成繊維の中でも特に難染性とされるものである。

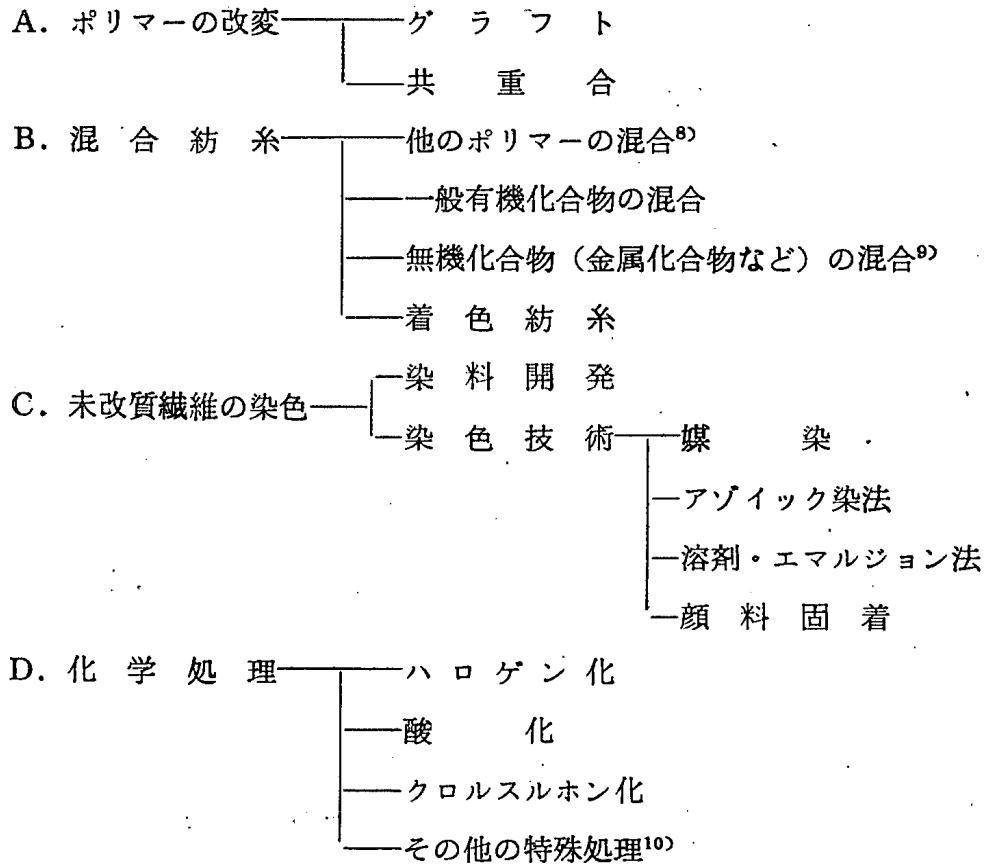
したがって染色をおこなうには従来とは全く異なった見地から研究をすすめるなければならない、次のような方法が有効とみられている。

- (1) 有機性／無機性値の非常に大きな分散型染料を合成し、その親油効果によって繊維内に染料を拡散させる¹⁾方法
- (2) 小分子の色素中間体を導入し、繊維内で色素を合成する。²⁾
- (3) 染料に対して活性にはたらく物質を繊維と混合紡糸する。たとえば金属ステアレート、アルコレートなどと混入し、キレート染色を可能にする。³⁾
- (4) 着色物質を繊維と混合紡糸する顔料着色⁴⁾

これらによって現在行われている着色法を著者の見解によって系統的に分類すると第1表のようになる。⁵⁾

このうち著者が主に行ってきた研究には末処理およびハロゲン処理による染色と、金属混合紡糸による染色などがあるが、ハロゲン処理による方法はすでに工場実験を経て、実用の可能性も確められたところでもあるので⁶⁾、以下にその処理方法と実験、処理物の染色と試験等について概要をのべ、若干の考察

第1表 ポリオレフィン繊維の染色方法



をおこなうこととする。

II 染色のためのハロゲン化

ポリオレフィンをハロゲン化についてみると、数多くの研究や特許⁷⁾があるが、それらはいずれも高度のハロゲン化によって物性を変え、用途分野を広げることがを目的としたものである。たとえばクロルスルホン化されたポリエチレンはゴム状物質で、溶剤にとかして樹脂加工に使用することがおこなわれている。

これに対し、染色の目的でハロゲン化するには繊維としての物性をなるべくそこなわず、染料に対する活性を得させるようにつとめねばならない。そのようなハロゲン化は反応制御法が問題となるのであるが、著者は水溶液相にて実施することが最もその目的に適し、操作も安全で実用化に近いことを提唱し（昭和36年）、以来、相宅教授による晒粉水溶液などの塩素化法、著者の稀薄ブ

ロム水による臭素化
法などを中心として
これらの方法が認め
られるに至った。

しかしハロゲン類
と炭化水素との反応
は2表に示すように
おのおの異なるもの

第2表 炭化水素のハロゲン化物の諸性質

ハロゲンの種類 (X)	C-Xの結合エネルギー (Kcal)	C-X結合距離 (Å)	$-CH_2- + X_2 \rightarrow -CHX- + HX$ 反応熱 (Kcal)
*水素 (H)	98	1,094	0
弗素 (F)	107	1,384	104
塩素 (Cl)	78	1,779	23~25
臭素 (Br)	54	1,936	6~-3
沃素 (I)	46	2,139	-14~-17

* 非ハロゲン

であるから、それぞれ適応する条件で処理法が決められねばならない。また染着された状態も若干異なっている。¹¹⁾

II-1. 弗素化・塩素化

弗素は第2表からも予想されるようにポリオレフィンときわめて反応性にとみ、爆発的に作用することも可能で、その為の危険と、毒性による危険とで決して一般的方法としてとり上げることは出来ないが、特殊な防御室内でアルゴンなどの不活性ガスを混じ、気相法により弗素化すれば適当な染色用繊維とすることが出来る。第3表はそのようにして得られた弗素化ポリプロピレン繊維

第3表 弗素化ポリプロピレンの性状

	弗素化度 (%)	織度 (d)	融点 °C	乾強度 (g/d)	乾伸度 (%)
未処理	0	197/40F	154~157	7.08	56.0
弗素化処理	8.9	217/40F	171~173	5.19	52.0

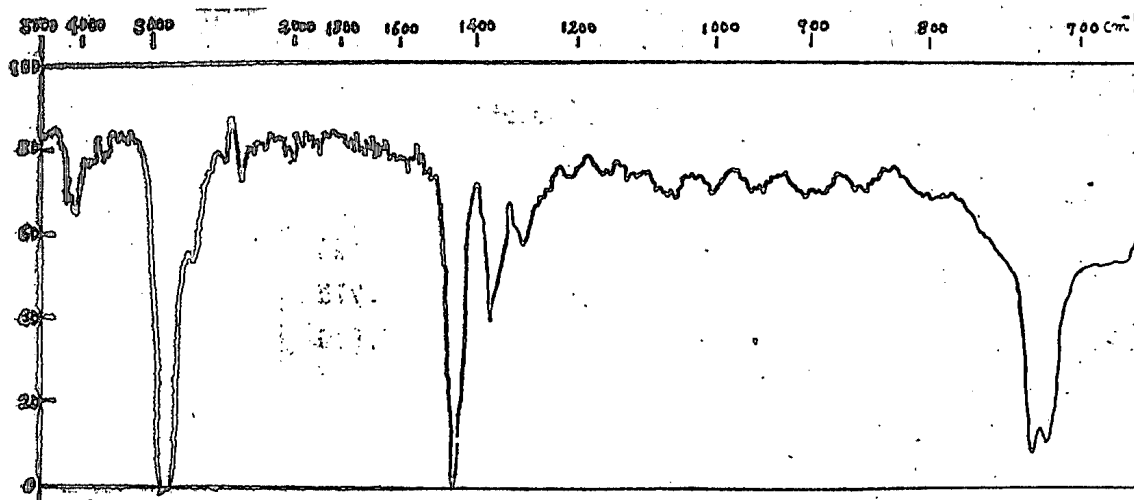
の1例であって、
塩基性染料をよく
染着する。¹²⁾

塩素化は塩素ガスによる気相法の

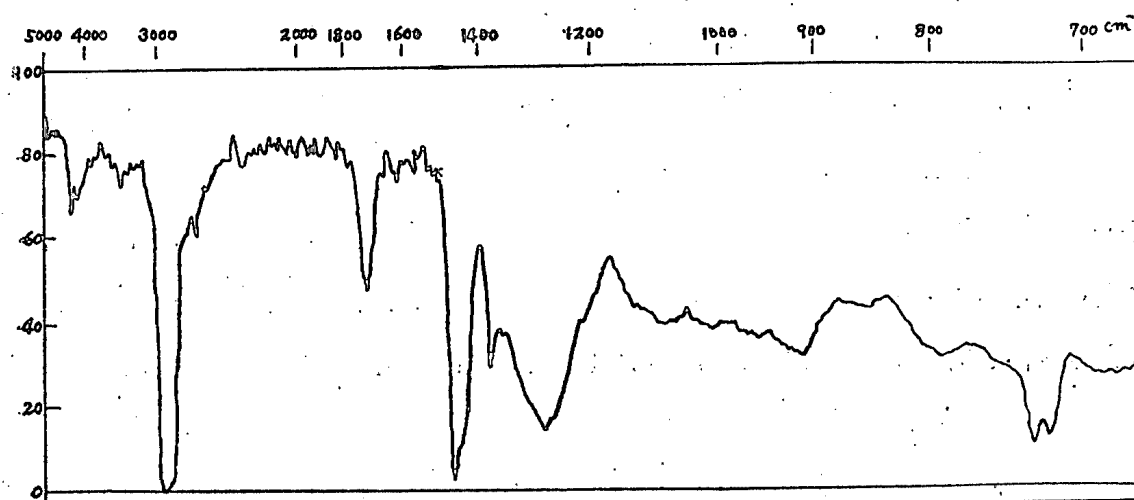
註：弗素定量は元素分析による

ほかに、塩素水による液相法、および塩素酸・次亜塩素酸・亜塩素酸などの酸素酸塩を水にとかし、当量の酸を混合した活性化浴を用いるもので、塩素化とともに酸化がおこる可能性をもつ処理法によつている。

第1図 (b) は気相法によつた塩素化ポリエチレン(高圧法重合体)の赤外線吸収スペクトルで、第1図 (a) の未処理のものにくらべると、 3555 cm^{-1} および 1718 cm^{-1} に吸収があり、それぞれ Hydro peroxide(-COOH) および Ketone



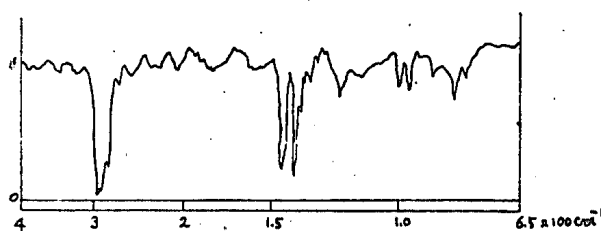
第1図 (a) ポリエチレンの赤外線吸収スペクトル



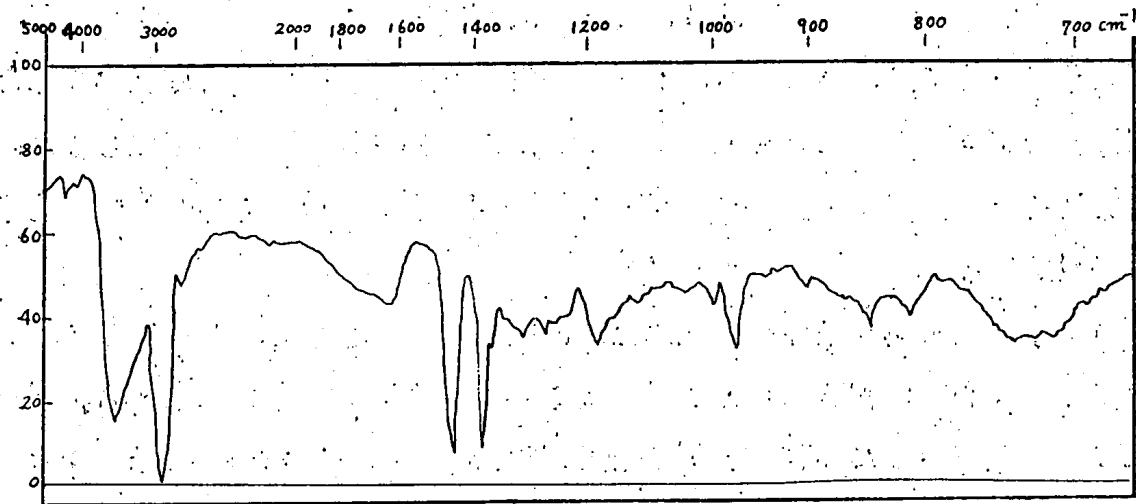
第1図 (b) 気相法による塩素化ポリエチレンの赤外線吸収スペクトル

(=CO) を生じたことが推定される。C-Cl は結晶バンドと重なるので単独の吸収曲線にて示され得ないが 600~700 cm^{-1} あたりの全面的吸収となって現れて居る。(このものの塩素含有率はカリウス法によると平均8.58%であった)

液相法による場合についてみると、第2図 (b) に晒粉を用いポリブ



第2図 (a) ポリプロピレンの赤外線吸収スペクトル



第2図 (b) 晒粉液相法による塩素化ポリプロピレンの赤外線吸収スペクトル

ロピレンを処理したもので第2図 (a) の末処理のものとは比べ、前記同様な吸収の現れていることが知見される。

これらはいずれも塩基性染料をはじめ、いろいろの染料でよく染まるようになる。¹³⁾ 繊維としての物性についてみると、気相法の場合、ややもすると強度等に劣化現象がみられ、ハロゲン化率も不均一になりやすいが、液相法の場合、たとえば晒粉(有効塩素60%) 10 g/l, 12-N 塩酸 60 cc/l, 浴比 1: 20 で室温にて10時間処理したポリプロピレンについてみると、第4表に示すように強度低下はない。しかしなお実施にあたっては作業上の困難性もあり、混紡・混

第4表 ポリプロピレン繊維の塩素化による物性変化(晒粉液相法)

		未 処 理	処 理
織 度	d	1.17	1.37
乾 強 度	g/d	6.18	6.43
" 伸 度	%	37.2	51.6
結 節 強 度	g/d	5.83	5.64
" 伸 度	%	35.0	33.9
結強/乾強	%	94	88
乾熱収縮率 (荷重 10mg %)	90°C	1	0
	100	2	1
	110	6	3
	120	9	4
	130	13	4
	140	20	6
	150	45	21
	160	158°C 切断	154°C 切断

織品では相手繊維を損傷することがあり得るという欠点を保有している。

II-2. 臭素化沃素化

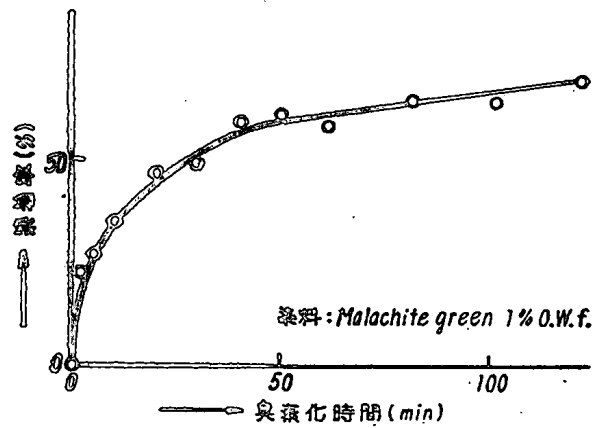
臭素化に関しては、臭素ガスによる臭素化も可能であるが、実施上の興味としては稀薄ブロム水（約 1 g/l）による臭素化であって、工場実験はもっぱらこの方法を取り、混紡・混織品に対しても、相手繊維に損傷を与へないで可染化への目的を達することが出来る。¹⁴⁾

ブロム水による処理条件をえらぶために染料モデルとして、1-アミノ、5-ナフトールを用い実験したところによると、ポリオレフィンに対する拡散反応にて臭素化がおこなわれ、その拡散が律速であり、ポリエチレン、ポリプロピレンの間には染料吸着座席のできかたに大差がないこと、座席数は処理の濃度時間、温度が大となると増大することがわかったが、濃度については 2 g/l まで、温度は 45°C まで、時間は 30 分~10 時間ぐらいが実用範囲として適当であろうと考へる。¹⁵⁾

1 g/l 臭素水を用い、浴比 1 : 50 で定温、散乱光線下にてポリプロピレンを 10 時間処理したものについては第 5 表に示すように強度の低下はない。

第 5 表 ポリプロピレン繊維の臭素化による物性変化
(液相法)

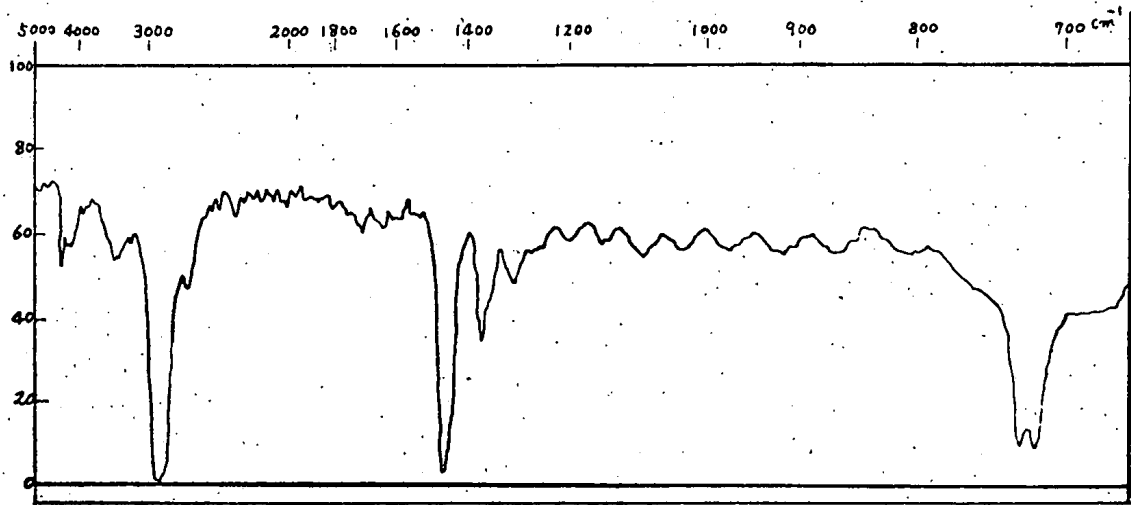
	未処理	処理
織 度 d	7.41	7.44
乾 強 度 g/d	6.35	6.40
" 伸 度 %	38.8	34.3
結 節 強 度 g/d	5.83	5.9
" 伸 度 %	24.8	22.0
結強/乾強 %	92	92
ヤング率 kg/mm ²	360	350



第 3 図 臭素化時間と染色率

塩基性染料には上記処理条件で 5 分間処理されたものであってもあきらかな可染性がみられるようになる。(第 3 図)

赤外吸収スペクトルによると、たとえ気相法であっても臭素化ポリエチレンにて 3555 cm⁻¹ の吸収はみられるが 1718 cm⁻¹ の吸収は見当らない。(第 4



第4図 気相法による臭素化ポリエチレンの赤外線吸収スペクトル

図) したがって Peroxide への酸化は可能であっても, Ketone への二次酸化はおこりがたいということになり塩素化の場合と異なるように見受けられ, 塩素化と臭素化と相異はこの辺りにあるのではないかと考へられる。

沃素化に関しては, ポリオレフィン繊維に対して沃素はかなり不活性であり実験データも少ない。気相法により直射日光照射のもとでポリエチレンの沃素化を試みたところによると遊離状態で吸着, 脱着をする沃素はかなりの量にのぼる。しかし赤外吸収スペクトルには Peroxide, Ketone の何れの吸収もなく, ただ染色上の効果が若干あるので C-I 結合または I₂ によるキャリヤー効果を期待することとなろう。

Ⅲ ハロゲン化ポリオレフィンの染色

上述のような手段でハロゲン化されたポリオレフィンの染色を検討するにあたっては特に実用化と関連性のある臭素水による臭素化物, または晒粉溶液を用いた塩素化物を試料にえらび, 以下の染色データを得たものである。

Ⅲ-1. 塩基・カチオン染料による染色

染色性は非常に良く, 濃厚・華麗な染色物が得られる。

染色方法: 染料……×% o.w.f.

重炭酸ソーダ……適量

非イオン活性剤……少量

100°C 1時間以上

重炭酸ソーダの添加は色素ベースを遊離させ、疎水性繊維に対する親和性を増加させることの他に、ハロゲン化試料が染浴を酸性にしようとするはたらきを緩衝する目的をもち、染着を有利に導く助剤である。通常は染料の1/3ないしは同量程度で、染料によって一定ではない。すなわちトリフェニルメタン系のアルカリに敏感な染料群に対してはなるべく少量宛、染料の分解をおこさせぬように用いるべきであり、アクリル用カチオン染料のように、多量のアルカリ

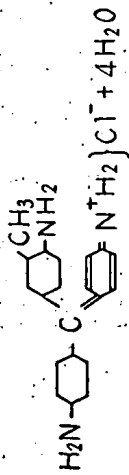
第6表 ハロゲン化ポリプロピレン繊維の塩基・カチオン染料による染色結果

染料名	色相	洗たく耐汗		耐汗耐擦		日光堅牢度		ドライクリーニング堅牢度	
		堅牢度 変褪 色	汚染	堅牢度 変褪 汚染	堅牢度	日光	Fade Ometer		
Auramine conc	黄	5	5	5	5	5	1	1	優
Malachite Green	緑	5	4-5	5	4-5	4-5	2	1	優
Rhodamine B	ローズ	5	5	5	4-5	5	1	1	優
Magenta powder	赤紫	5	5	5	5	5	4	4以上	優
Safranine OK	赤茶	5	5	5	5	5	4	4	優
Primocyanine 6GX	ターコイズ	5	5	5	4-5	4-5	2	1	優
Basic Blue GO	紺	5	4-5	5	4-5	5-5	4	4以上	優
Methylene Blue FZconc	青紫	5	4-5	5	4-5	4-5	3	3	優
Bismark Brown G	茶	5	5	5	5	5	4	3	優
Sevron Yellow R	黄	5	5	5	5	5	3	—	優
" Green B	緑	5	5	5	5	5	2	1	優
" Blue BGL	青	5	5	5	5	5	4	4-5	優
Astrazon Orange G	オレンジ	5	5	5	5	5	2	2	優
" Blue 3RL	青	5	5	5	5	5	3	—	優
Maxilon Blue RL	青紫	5	5	5	4-5	5	4	—	優
" Blue GL	青紫	5	5	5	4-5	5	4以上	—	優
" Blue 3GL	青	5	5	5	5	5	4以上	—	優
Cathilon Yellow 3GLH	黄	5	4-5	5	5	4-5	3	—	優
" Red	ローズ	5	5	5	5	5	1	1	優
" Blue 5GH	青	5	4-5	5	4-5	5	4	3	優
Diacryl Red B	赤	5	5-5	5	4-5	4-5	4	3	優

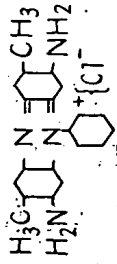
I 日光堅牢度の良い染料

① 染料分子中にアミノ基を有する染料

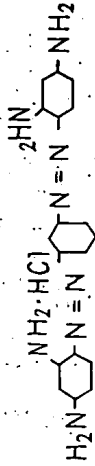
Magenta (4)



Safranin OK (4)

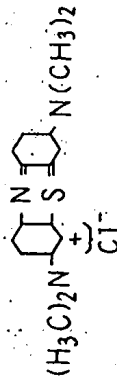


Bismark Brown G (4)

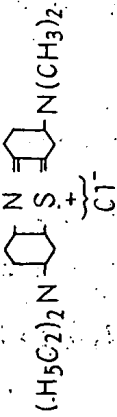


② テアジン環を有する染料

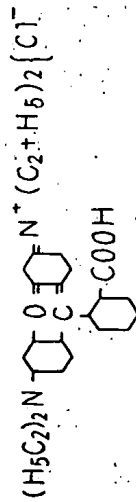
Methylene Blue FZ (3)



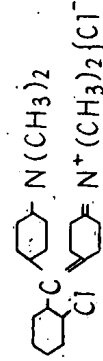
Basic Blue G0 (4以上)



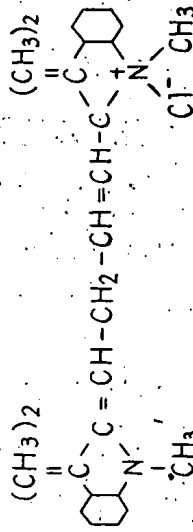
Rhodamine (1)



Primocyanine 6GX (2)

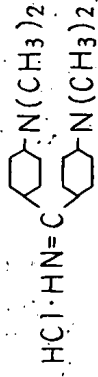


Astra Phloxine FF (1)



II 日光堅牢度の悪い染料

Auramine (1)



第5図 塩基性染料の化学構造式とハロゲン化ポリプロピレン繊維染色物の日光堅牢度との関係 () 内の数は日光堅牢度

を必要としなければ染着しないものもある。此のアルカリの作用についてさらに試料中よりのハロゲン脱離に関与し、染着座席を得るための重要な役割を果たすとも考えられ、一方では上述のような促進的意義をもつものであるがこの事の証明に関してはなお多くの実験事実を必要とするであろう。理論的には強アルカリ剤でも可能であるが実施上の pH 管理の難易の点で弱アルカリ剤が適当で、炭酸ソーダ、醋酸ソーダ、燐酸ソーダなども実用される。

染色結果の例を第 6 表に示す。堅牢度は耐光性を除いていずれもすぐれたものである。耐光性について染料構造を検討すると第 5 図のように、アミノ基を多く有するもの、チアジン環を有するものは耐光性が良い、これらの基はハロゲン基と反応性にとみ、染着の結合力が強いのではないかと考えているが、ハロゲン化ポリオレフィンに適する染料として合成に応用されれば興味深いと思われる。

III-2. 分散染料による染色

ポリオレフィン繊維の分散染料による染色については、すでに黒木・片山らの研究¹⁶⁾であきらかなように、染料の有機性の値の大きなものほどよく染着することが明らかにされ、染料合成もその方向にむかってさかんに試みられている模様である。

現在国内国外で試験生産され、あるいは上市されているものはおおむねこの主旨によったものが多いが、これらをハロゲン化ポリオレフィンの染色に試みると、末処理の場合とは若干違った様相を呈する。すなわち極度に有機性を大きくした染料は、かえって染着性ないしは染色堅牢度を悪くすることがわれわれの研究で明らかとなった。¹⁷⁾これはハロゲン化によってポリオレフィン繊維の親水性が増し、極性を生じた結果、無極性結合力を減じたこと、および界面的に H.L.B. が一致せず、染料が繊維間に拡散することが妨げられたと考へられる。

むしろ従来のアセテート用分散染料群のなかで、アルキル基によって適当に親水性が失なわれた比較的疎水性のものがハロゲン化試料向きであるといえよ

う。そのなかで第1級アミンを比較的多く持つものが染色性よく、これはハロゲン基に対して染料自身がアミノ化剤としてはたらくためといわれていたが単にハロゲンの陰性度に対に対応する陽性基として近づくとする考え方、あるいは脱ハロゲンによって残された陰性基に対して陽性基の役割を果すと考えた方が適切であろう。これらの証明もまた多くの実験事実を必要とすることがらである。

染色方法：染料 ×% o.w.f.
浴 比 1 : 500 以内
100°C 1時間以上

ソーピングに際して2 g/l 程度の炭酸ソーダを添加し、試料内の脱離すべきハロゲン酸を充分取り除いて染色後の着色に対するハロゲンの影響を最少限にとどめる。

染料をアゾ系とアンスラキノン系とに大別し、その染色結果を第7表に示すが、両者を比較すると、大体の傾向としてアゾ系は堅牢度がよくない。アゾ系のうちでもハロゲン原子をベンゼン環内に含有するものは染色性がよくない。これは試料のハロゲンとの反撥によると思われる。このような染料を用い、染色中にモノエタノールアミンを助剤として添加すると染着されるものがある。そのアミンの作用は充分明らかでないが、試料または染料の塩素基がアミノ化されるためであろう。第7表でも明らかなように Celliton Blue extra は堅牢度が並外れてよい染料である。構造中に多数のアミノ基を有するためと考えられ、着色は本来のブルーを示さず、濃青灰色となり、反応的要素の多い染着である。

III-3. 硫化染料による染色

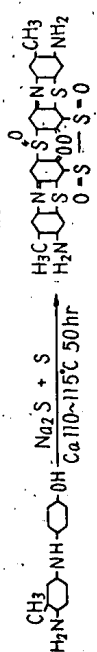
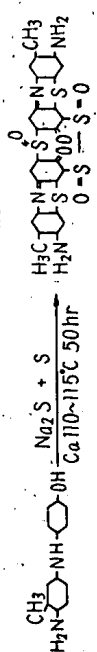
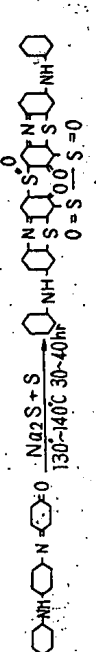
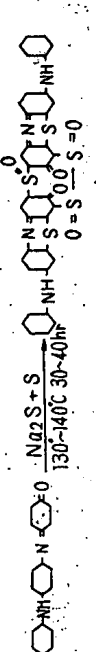
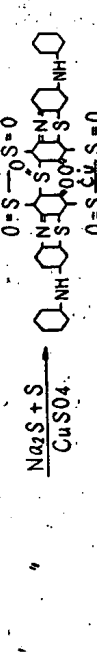
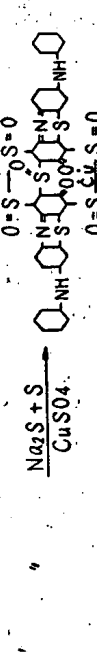
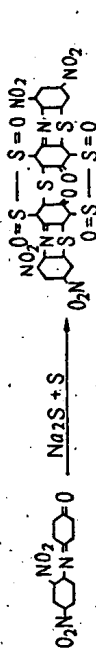
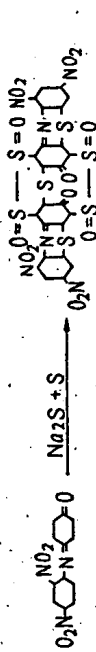
硫化染料もハロゲン化試料に対して親和的である。染料の構造は一般に明らかでないものが多く、製造条件によっても異なるようであるが、チアジン、チアゾール等の色源体が、試料繊維のハロゲン陰性基または脱ハロゲンによって残された陰性基に対してはたらくもののようである。第8表に染料を色源体別に

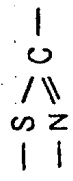
第7表 ハロゲン化ポリプロピレン繊維の分散染料による染色結果

染料名	構造式	染色性	耐光度	耐セクタ度	耐溶剤性
Celliton Fast Yellow G		◎	1	4~5	良
Celliton Fast Orange GR		◎	2	4~5	優
Celliton, Scarlet B		◎	2	4~5	良
Celliton Fast GG		◎	2	4~5	良
*Celliton Fast Ruline B		×	—	—	—
*Celliton Fast Rshine BB		×	—	—	—
*Celliton Fast Brown 3R		×	—	—	—
*CellitonFast Brown 5R		×	—	—	—
Celliton Fast Red BB		◎	2	5	優
Celliton Fast Blue FFG		◎	3	5	良
Celliton Fast Blue B		◎	3	5	優
Celliton Fast Blue FFR		◎	3	5	優
Celliton Blue extra		◎	5	5	優

(* 印は構造中に塩素原子を含む)

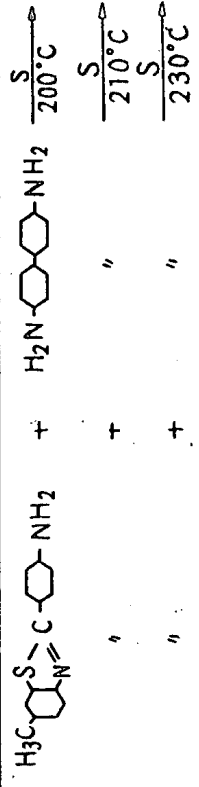
第8表 ハロゲン化ポリプロピレン繊維の硫化染料による染色結果

染料名	チアジン誘導体 (色源体)		染色性	耐日光	耐セク	耐マ
	誘導体	色源体				
Asathio Blue 4R			○	4-3	5	3-2
" Blue RC	"	"	○	4-3	5	3-2
" Blue BS	"	"	○	4-3	5	3-2
" Blue TFB	"	"	○	4-3	5	3-2
" Brill. Blue BO			◎	4-3	5	3-2
" " Indigo SBO	"	"	◎	4-3	5	3-2
" " Indigo BC	"	"	◎	4-3	5	3-2
" New Blue BL	"	"	◎	4-3	5	3-2
" Indigo BC	"	"	◎	4-3	5	3-2
" Green 5B			×	4-3	5	3-2
" " BN	"	"	×	4-3	5	3-2
" " KB	"	"	×	4-3	5	3-2
Navy Blue R			×	4-3	5	3-2



(色源体)


チアゾール誘導体

染料名	構造式	染色性	耐日光	耐セクタク	耐マサツ
Asathio Yellow GG		◎	3-2	5	3-2
" G	"	○	3-2	5	3-2
" R	"	○	3-2	5	3-2
" D	Yellow GG + Orange OA の配合品	◎	3-2	5	3-2

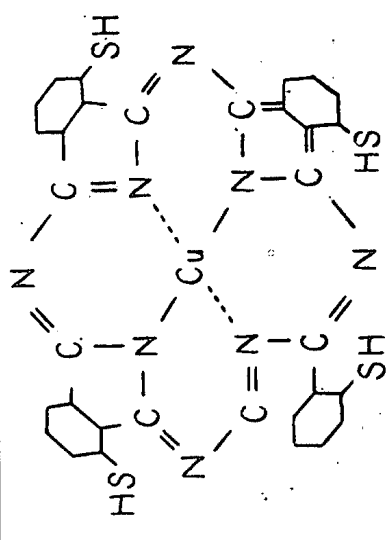


(色源体)

アジン誘導体

染料名	構造式	染色性	耐日光	耐セクタク	耐マサツ
Asathio Red Brown		×			

フタロシアニン誘導体

染料名	構造式	染色性	耐日光	耐セクタク	耐マサツ
Asathio Brill. Breen 5G		◎	5-6	5	3-2
" Green GG		◎	5-6	5	3-2

分類してその染色性、堅牢度等を検討した。耐マサツ性が悪いのが欠点で、これは染料の分子が大きいために試料内部に浸入し得ず、表面染着されるものが多いと考えられる。染色法については木綿染法に準じて強アルカリ性とする方が好結果が得られる。化繊に対する改良染法はアルカリ度が少ないため染色中に脱ハロゲン酸により浴が酸性側に移行しようとする傾向のために、かえって悪い結果となった。

染色方法例：染料	10% o.w.f.
硫化ソーダ	20% o.w.f.
炭酸ソーダ	10% o.w.f.
浴比	1 : 50
100°C	1 時間

発色は空気酸化・水酸化によると相当長時間を要するが、沸騰水中に投入すれば2～3分間で発色する。

ソーピングは非イオン活性分散剤・炭酸ソーダ等の適量を用い沸騰15分ぐらいでよい。

第8表からも推察されるように、インドフェノールより出発したチアジン誘導体の染色性はとくに良好である。チアゾール誘導体も染色性は良好であるが耐日光堅牢度が他の硫化染料に比較して低いようである。アジン誘導体については実験例も少なく、はっきりしたことがいえない。フタロシアン型のもものは染色性も耐光性も良好である。

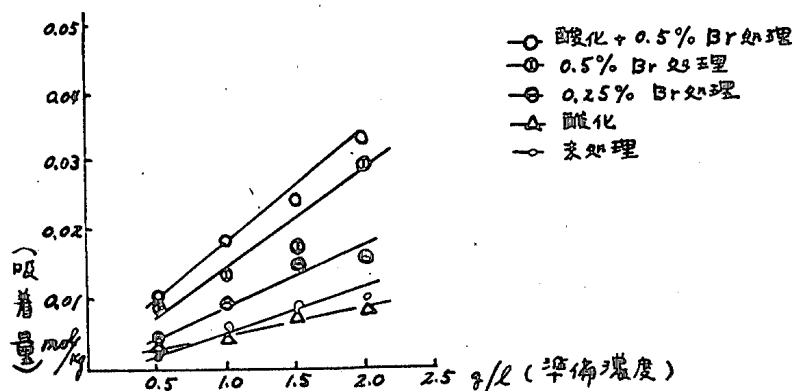
Ⅲ-4. アゾイックの染料による染色

カップリング成分を、未だジアゾ化せぬジアゾ成分とともに分散状態で繊維に吸収させ、あとでジアゾ化とカップリングを同時に繊維内でおこさせてアゾ色素を定着させる、いわゆるアゾイック染法にては、末処理のポリオレフィンに対しても有効であり、その場合のカップリング成分の吸着量は、繊維含有の金属量と相関関係があることも著者らが報告したところである。^{2,3)}

この同じ方法をハロゲン処理されたポリオレフィンにおこなうときは、さらに濃色、かつ型牢度の高い染色が得られるが、前者がカップリング成分吸着量

に依存していたのに対し、この方はジアゾ成分のアミンに依存して試料の陰性度との親和力を期待しようとする、いわば塩基性染料の染着機作に似たものと理解される。19)

第6図はハロゲンの処理量を増加すると、ジアゾ成分（ベースすなわちアミン）の吸着量が増加していることを示している。



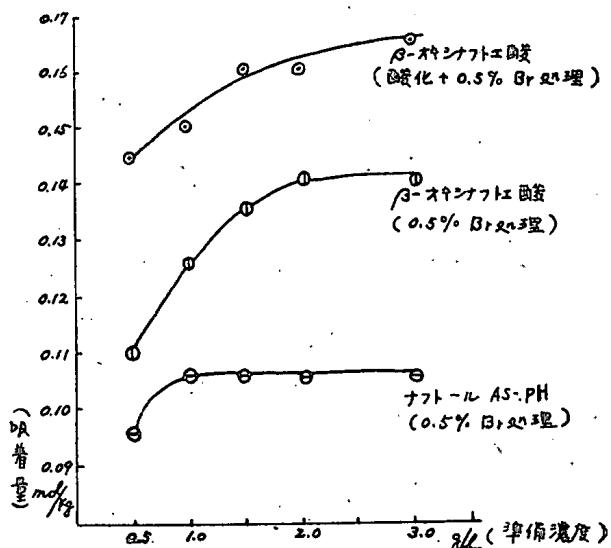
第6図 前処理別によるジアゾ成分（スカーレットGベース）の吸着量（100°C, 1hr.）

脱ハロゲンによって残された陰性基が、あるいはハロゲン化の際に伴はれた酸化による酸化基が水素結合などの結合にあづかることが出来て、カップリング成分の何れかの官能基と親和力を示すことになると思われる。第7図は酸化基を増加させたと考えられる試料よりも多くのカップリング成分を吸着していることを示すものである。

ジアゾ成分に特殊なものをえらべば、カップリング成分を加えなくても自己カップリングさせて堅牢な濃色を得ることが出来た。たとえば α -ナフチルアミン、アミノナフトール類、C.I. ディスパーブラック 1 および 2 などがそれである^{15, 19}。

染色方法：ジアゾ成分 1 ~ 2 g/l

カップリング成分は構造中にアミンを持たないものが多く、アミンと似たような基としてアミド結合を考へることは根拠として弱い。しかし実際にある程度の吸着量がみられるのは、試料繊維の



第7図 カップリング成分の吸着量（100°C/1hr）

カップリン成分 2~4 g/l

分散剤 適量

以上混合して水不溶性のまま分散浴とし、100°C、1時間以上吸着させる。

発色浴には次の組成のものを用い、なるべく外気との接触を防ぐようにする。

亜硝酸ソーダ 3 g/l

醋酸ソーダ 1 g/l

蟻酸 6 cc/l

常温より徐々に昇温し、20分間で80°Cに至らしめ、さらに20分間その温度を保つ、顕色が終ると次の浴で還元洗滌をおこない表面吸着の色素を取除く。

苛性ソーダ 0.5 g/l

ハイドロサルファイト コンク 1 g/l

両性ベタイン型活性剤 0.5 g/l

70~90°C 20分

アミノ基1個を有するジアゾ成分を用いたときは上記の還元洗滌によって表面吸着以外に多量の色素が繊維内部より脱落してくるのがみられる。これは繊維との結合にあづかっていたアミノ基が強いジアゾ化エネルギーによってその結合をとかれ、ジアゾ化し、カップリングしたためとも考へられる。2個のアミノ基を有するジアゾ成分を用いた場合にはそのような現象がみられないので、うち1個のアミノ基で繊維との結合が保持され、他の1個でジアゾ化カップリングするという型式も考へられる。

ハロゲン化しない未処理繊維ではそのような対象的な現象がみられなかったが、その場合無極性結合とカップリング成分のキレート結合で繊維との結合力が支配されていたためであろう。ハロゲン化したポリオレフィンに対するアゾイック染法の特徴としては茶褐色、赤紫色・などの濃色鈍色系の期待の多いこと

第9表 ハロゲン化ポリエチレン、ポリプロピレンに対するアゾイック染色の適当な組合わせ

	カップリング成分	アゾ成分
黄色系	ナフトール AS-G	スカレットGベース, レッドTRベース, レッドRRLベース, レッドKBベース, レッドBベース
	ナフトール AS-L4G	同上
橙色系	ナフトール AS-PH	オレンザRベース, レッドTRベース, オレンザGRベース, レッドKBベース, スカレットGベース
	β -オキシナフトエ酸	オレンザRベース
	β -オキシナフトエ酸	スカレットGベース, レッドRRLベース
赤系	ナフトール AS-PH	レッドRRLベース
	α ナフチルアミン	(自己カップリング)
茶色系	β -ナフチルアミン	
	ブルーBベース	
	ナフトール AS-GR	ダイトロンブルーグリンAN-F (大東)
	ナフトール AS-DB	ヂスパゾールダイアゾブラックBBN
	ナフトールAS-OL, AS-BO	ガーネットGBCベース
	ヂスパゾールダイアゾブラックBBN	(自己カップリング)
濃褐色系	ナフトールAS, AS-SW, AS-SR, AS-BO, AS-LT, AS-BG, AS-PH, AS-OL, AS-D	ヂスパゾールダイアゾブラックB " " " " BBN

O, D 色系	ナフトール AS, AS-RL	ダイトロンブルーグリン AN-F (大東)
	ナフトール AS-GR	ブルーBBベース
赤褐色系	ナフトール AS	ブルーBベース
赤紫色系	ナフトール AS-D, AS-PH, AS-OL T.D. 1700 (大東)	ブルーBベース
黒色系	ナフトール AS-PH, AS-OL T.D. 1700 (大東)	ダイトロンブルーグリン AN-F (大東)

第10表 ハロゲン化ポリエチレン・ポリプロピレンに対するアゾイック染色の染色耐日光堅牢度
上段の数字は未処理, 下段はハロゲン前処理に対する染色

ジアゾ成分	オレンド R ベース	オレンド GR ベース	オレンド GG ベース	スカレット G ベース	レッド RL ベース	レッド TRK ベース	レッド KBGBC ベース	ダイトロンブルーグリン AN-F	ブルー B ベース	ブルー BB ベース	デスパゾール ダイヤゾク B	デスパゾール ダイヤゾク BB N	ブラック B ベース	α-ナフチルアミン	β-ナフチルアミン
				3 5	3 5			3 4	3 3 3			3 4	4 5		
カップリング成分	β-オキシナフトエ酸														
	ナフトール AS			4 4											
	ナフトール AS-G				3 3										
	ナフトール AS-D								3 3~4 3~4						

(鮮明な赤は未処理の場合と変わらない) 黒色も得られること、溶剤洗滌しておけば耐溶剤性もよいこと、洗タク堅牢は問題なく、耐光性も未処理の場合よりさらに向上し、最高級のもので得られることなどがあり、欠点としては色合わせが困難であるということと、工程がやや長くなっていることである。カップリング・ジアゾ両成分の適当な組合わせを第9表に、耐光堅牢度を第10表に示す。

IV. 総括および考察

以上、染色を目的としてポリオレフィンにハロゲンを反応させ、染料との親和性を向上し、種々の染色例をあげたのであるが、ハロゲン処理の赤外線分光分析から、塩素処理は酸化、特に二次酸化によるケトンの生成がおこりやすいこと、臭素化はパーオキシサイドの生成にとどまる可能性が考えられること、沃素化ではなんらの酸化もみられないことが判明した。実施上の反応制御および作業の困難性では臭素・塩素・弗素の順でむづかしくなるが、それらを適当に制御することによって繊維としての性能をそこなわずに染色性を向上させ得ることが明らかとなった。

塩基性およびカチオン染料による染色については、染色性は非常によく、この種染料特有の華麗な染色物が得られ、耐洗たく、耐溶剤・耐汗・耐摩さつ等の型牢度はよいが、耐光性に問題を残している。

分散染料による染色については極度に親油性とした染料はかえってハロゲン化ポリオレフィンに対する親和力を失い、むしろ従来の型の分散染料のうち、適度に疎水性でアミノ基を多くもったものがよいことが判明した。

硫化染料による染色についてはインドフェノールより出発したチアジン誘導体がよいこと、チアゾール誘導体は染色性良いが耐光度が悪いこと、フタロジアニオン型は染色性耐光性ともによいこと、しかし全部の硫化染料について耐摩さつ性がないことがあげられる。

アゾイック染法では、ジアゾ成分としてアミンを用いるために染着効果が著しく、特にジアミンが効果的であった。堅牢度も一般に優秀で、耐光型牢度が

特によいので Fast Colour の表示が可能であり、濃色系に適し、黒色も得られる。

以上がハロゲン化染色に関する要点となるが、そのハロゲン化反応の機構および染着機構について若干の考察を附記することとする。

IV-1. ポリエチレンのハロゲン化反応機構

ポリエチレン分子中には二重結合および側鎖の存在することはすでに明らかにされて居り、それを引用したのが第11表である。

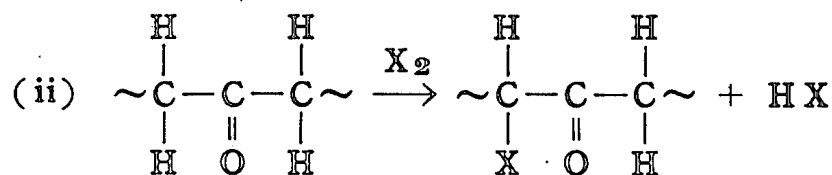
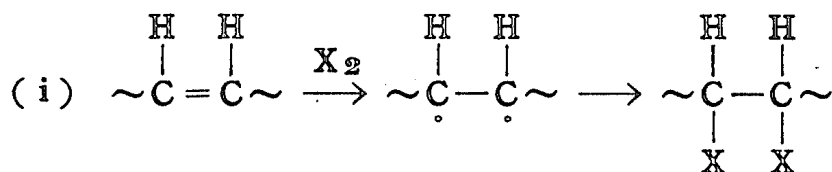
第11表 チグラー法重合ポリエチレンの CH_3 基と二重結合数²⁰⁾

1000個のCあたりの CH_3 の数	1000個のCあたりの二重結合数	1個の $\text{C}=\text{C}$ あたりの重合度
4 ~ 7	0.3 ~ 0.4	1,200 ~ 1,700

(二重結合のうちわけ%)

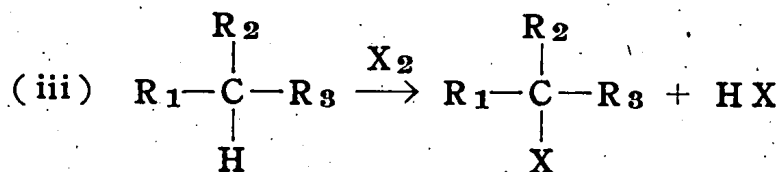
$\begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix} \text{C}=\text{CH}_2$ ビニリデン形	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 末端, ビニル形	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}^1$ トランス形
35	46	19

これは低圧法重合のポリエチレン（高圧法にくらべて結晶性も高い）であるが、末端以外にも相当数の二重結合を数えることが出来、側鎖も相当数存在している。従ってハロゲン化および酸化反応を比較的受けやすい状態にあり、次のような反応が可能と考えられる。

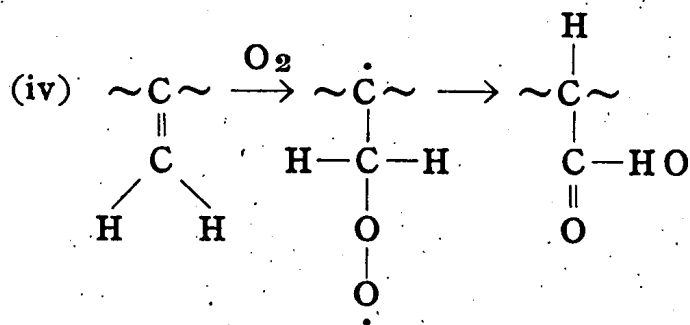


(ii) の反応においては、自動酸化、空気酸化などによってすでに酸素が導入

された場合の仮定であるが、カルボニルによつて α 位のCのHが活性化された場合を示すもので、その他、側鎖をもったC、すなわち第3級のCのHは不安定でハロゲン化されやすく (iii) のようになって、(ii) とともに置換反応となるが、実際にも、たとえば塩素ガスによる塩素化では多量の塩化水素の発生が知見せられ、なんらかの形で置換反応がおこなわれたことを示すものである。

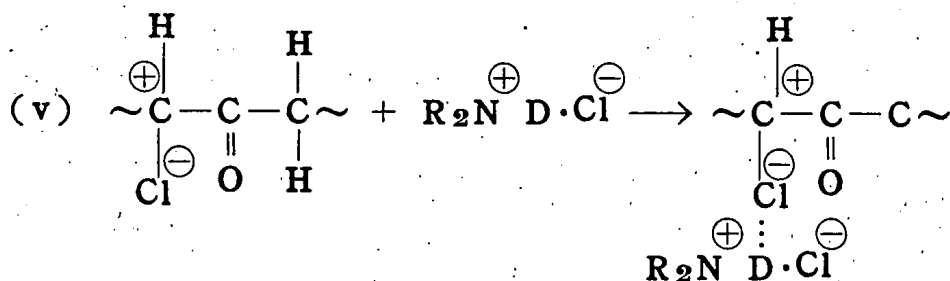


酸化は空気酸化によつてもおこり、紡糸のための熔融時に特におこりやすいとされているが、ハロゲン化は酸化反応でもあり、空気存在で同時酸化がおこると考えられる。

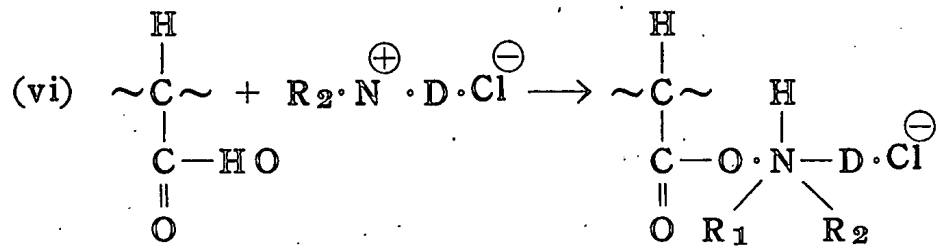


IV-2. ハロゲン化ポリエチレンの染着機構

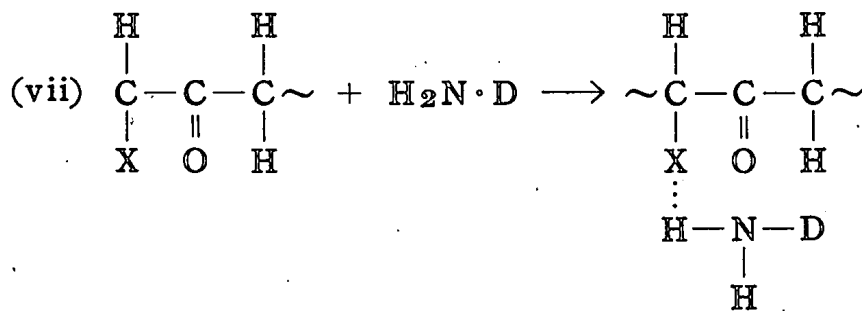
カチオン系染料について考へた場合、繊維分子と染料分子間のファンデルワールスによる分子吸着力以外にハロゲンによる電気陰性度との極性結合が考へられる。



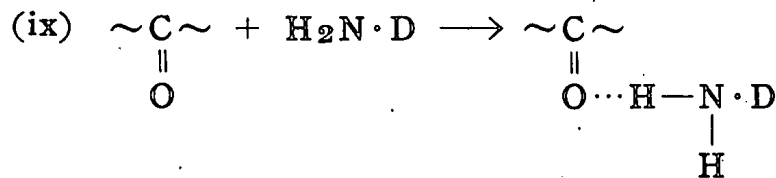
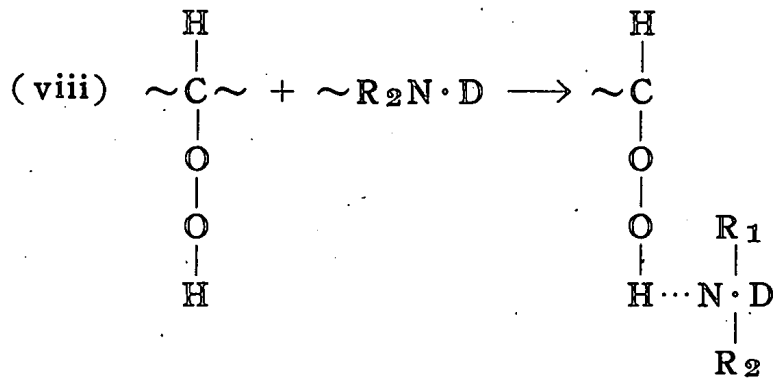
またその他の陰性基に対するイオン結合も考へられる。



分散染料などで考へられる結合の例としてはハロゲン原子と染料アミノ基間の水素結合がある。



また酸化基との間の水素結合も考へられる。



そのほかアミノ基が陽性基として処理試料繊維の陰性基に親和するイオン結合的な吸着力も考へられよう。

これらはいづれも多くの角度から多くの実験事実を以て証明されねばならず、いづれも推測の域を出ないが、予断としてこの程度の憶測が許されるもの

と思ふ。

文 献

- 1) ACNA: 日特公 昭 37-20830~4, 20836~7, 20827~8, 18087~90, 14944~6, 昭 38-3938~9.
黒木, 小西: 工化誌, **67**, 11 (1964)
小西, 黒木: 大阪府大学報, **12**, No. 1, 77 (1963)
田中, 寺村: 織学誌, **18**, 436 (1962)
- 2) 相宅, 麓: 染色工業, **8**, 539 (1960)
京工織大学術報告, **3**, No. 2, 254 (1961)
- 3) 麓, 林屋: 繊維界, **22**, No. 240, 76 (1963)
H.P. Baumann; Am. Dyest. Rep., **52**, 527 (1963)
- 4) 荒田, 麓, 山崎: 繊維加工, **14**, 712 (1962)
- 5) 麓, 山崎, 相宅: 繊維科学, No. 50, 30 (1963)
- 6) 相宅, 麓ら: 樹脂加工, **11**, 361 (1962)
- 7) Cl 29~36%—Dow Chem.; G.P. 1,061,074.
Cl 28~42%—Dow Chem.; U.S.P. 2,913,449.
Cl 50%—Du Pont; U.S.P. 2,849,431.
Cl 38% Hoechst; B.P. 828,938.
Cl 17~33%—Phillips; B.P. 826,495.
Cl 40%—Ruhrchemie; U.S.P. 2,928,819.
Cl 5~50%—Petro Chemicals; B.P. 815,096
- 8) (ナイロン混), Monte.; Ital. P. 570,458 (ポリカボネート混), 富士紡; 日特公, 昭 36-20376
- 9) 東洋レーヨン; 日特公, 昭 37-15466.
I.C.I.; 日特公, 昭 38-4477.
- 10) (Cr O₂ Cl₂ 処理) Instit. Fran. Petrol; 日特公, 昭 36-22874.
(ホスゲン処理) Monte; 日特公, 昭 36-21818
- 11) 曾根, 麓ら; 昭 38年繊維連合発表会
- 12) 麓, 黒木, 小西; 未発表
- 13) 日産化学 (相宅, 麓ら); 日特願, 昭 36-25540, 37-23964, U.S.P. Appln. 201, 430 (1961), 相宅, 麓ら; 染織経済, **10**, 9 (1961), 繊維科学, **4**, No. 1, 91, No. 2, 74 (1961)
- 14) 日産化学 (相宅, 麓ら); 日特願, 昭 37-48414

- 15) 籠, 相宅ら; 繊維連合研究発表会 (昭和 38 年 11 月)
- 16) 片山, 黒木, 小西; 織学誌, 19, 828 (1963)
- 17) 籠, 川北ら; 繊維連合研究発表会 (昭和 38 年 11 月)
- 18) 籠, 相宅ら; 織学研究発表会 (昭和 36 年 10 月)
- 19) 相宅, 籠ら; 日特-417062
- 20) 「接着」, 9, 38 (1963)