(昭和30年9月22日受理)

尿素樹脂による織物の防皺加工に関する研究

第7報 初期縮合物処理液に対する触媒について

山形大学工学部繊維工学科 飛 田 昌 雄

STUDIES ON THE CREASE RESISTANT FINISH WITH UREA FORMALDEHYDE RESIN. (7) THE CATALYSTS FOR THE UREA FORMALDEHYDE PRECONDENSATE SOLUTION

By Masao Hida

The effect of the catalyst on the pH change of urea formaldehyde precondensate solution by heating, and the washing fastness of resin and the crease resistancy of the treated fabric were studied and obtained the following results. From the effect on the pH change, the catalysts are classified to the following four types, i. e., (1) With the use of this type catalyst, the pH of the precondensate solution rises remarkably along with the elapsed times of the heating. Hydrochloric acid belong to this type. It decomposes dimethylol urea and ammonium chloride is formed by heating. The pH change described above is due to this reaction. For this reason, when hydrochloric acid is employed as the catalyst for the crease resistant finish, the treated effect has an inferior washing fastness due to the retarding of the hardening of resin. (2) This type catalyst diminishes the pH of the solution by heating. The latent catalyst, for example, picoline-monochloro acetic acid belong to this type. The catalyst of this type has good effect on the hardening of resin, so it gives an excellent washing fastness and the crease resistancy to the treated fabric. (3) This type catalyst has the intermediate property and treated effect of type 1 and 2. Aluminium chloride belongs to this type. (4) With the use of this type catalyst, the pH of the solution diminishes but after passing through the minimum pH value, it rises rapidly. Ammonium salts of inorganic acid belong to this type. In an aq. solution, ammonium salts hydrolyse and dimethylol urea is decomposed to the urea and formaldehyde. Thus formed ammonium hydroxide and formaldehyde react immediately and inorganic acid is liberated. When the concentration of acid increases steadily by this reaction, dimethylol urea is decomposed and the pH of the solution rises rapidly. For these reasons, the excellent latent catalyst and ammonium salt of inorganic acid have the optimum amount to be employed to the solution of dimethylol urea.

The effect of the catalyst for the crease resistancy of the treated fabric is not remarkable.

(Received 22. 9. 1955)

(I) 緒 言

デメチロール尿素溶液の pH 変化に及ぼす触媒の影響については既に報告があるが、それ等は常温附近の温度について実験が行われている。常温附近における pH の変化は処理液の安定性を検討する上からは大きな意義がある。しかし防皺加工においては操作中、予備乾燥において湿潤織物は 70°C 附近の加熱を受ける。したがって防皺加工における触媒の挙動を知る上には

常温以上の比較的高い温度における pH の変化を究明すべきである。勿論第3報において指摘したように織物上における pH の変化は溶液中の場合と異り更に多くの因子により影響を受け、複雑であり、したがって溶液中の変化をもって直ちに織物上のそれとすることはできないが織物上における樹脂および触媒の挙動を知ることは実験方法の上から正確にはなし得ないので、溶液中の pH の変化および加工効果につき実験し、その結果をもとに触媒の作用を検討した。

Ⅱ) 加熱によるデメチロール尿素溶液の pH の変化

(A) 実験法

(1) デメチロール尿素調製:- ホルマリン (37.15%) を 5% 苛性ソーダ溶液にてフェノールレッドを指示薬として pH 8.0 とし, その 80cc に尿素 30g を常温で溶解し, 20°C において 36 時間反応させ, 吸引濾過後, 93% アルコールにて 2 回, エーテルにて 2 回洗滌した後, 硫酸を入れた減圧デシケーター中にて乾燥した。収量 30g, 生成物は融点 126°~127°C, メチロール基の含有量 92.28% (沃度法) にて, ホルマリン臭なく, トーレンス試薬にて遊離ホルマリン, フェノールフタレンにて遊離アルカリの残存しないことを確め使用に供した。

(2) pH の測定:- デメチロール尿素の 6% 溶液 10 cc を試験管にとり, 恒温水槽中にて測定温度となし, 一方同温度にした各種触媒溶液 2cc および指示薬を加え, コンデンサーを附し, 25~95°C の温度範囲において各時間毎に指示薬法により pH を測定した。使用

に供した触媒およびその濃度は次の如きものである。塩酸 0.1%, 塩化アルミニウム 2.5%, 塩化アンモニウムおよび磷酸アンモニウム各 5% 溶液, デメチルアニリン塩酸塩は所定の方法にしたがい調製した触媒を蒸留水にて 1:4 に稀釈した, ピコリン-モノクロル酢酸はモノクロル酢酸 2.5% 溶液にてモノクロル酢酸に対するピコリンのモル比 1:1.1 のものを使用した。

(3) 塩化アンモニウムの定量:- デメチロール尿素溶液に塩酸を加え加熱した場合, 溶液の pH が上昇する。その原因が塩化アンモニウムの生成に因るものと考え, 次の方法により確認, 定量した。pH の測定と同濃度のデメチロール尿素 10cc に塩酸の 1%, 0.1% 溶液 2cc を加え, コンデンサーを附し沸騰水浴中に浸漬, 加熱し, pH の変化を測定するとともにデメチロール尿素溶液の一部をとり出し急冷し, その 10cc をとりこれにアルコールを加え 100cc となし, 30 分間放置し, 白濁する時は濾過し, その濾液 50cc に塩化白金水素酸 5% 溶液 5cc を加え, 15 分間放置し, 生ずる黄色沈澱をグラスフィルターにて濾過し, 93% アルコール 10cc にて 2 回洗滌し, 100~105°C にて乾燥, 秤量

第 1 表

触媒 時間(分) 温度(°C)	塩								酸						白濁点 (分)
	1	2	3	5	10	15	30	60	120	180	360	720	1440		
25	2.35		"	"		"	"	"		"	"	"	"		390
45	2.35		"		"		"	"		"	"	"	"		150
60	2.4		"		"		"	"		2.45	"	2.5	"		45
80	2.45		"	"	"	"	"	"		"	2.5	2.6	2.8		600
95	2.5		"		2.6	2.7	2.9	4.3	5.1	5.2	5.3	—	—		—
塩 化 ア ル ミ ニ ウ ム															
25	3.7			"			"	"		"	"	"	"		390
45	3.6			3.5		"		"	"	"	"	"	"		120
60	3.4	"		3.3		"	"	"		3.4	"	3.5	"		90
80	3.4	3.3		3.2	"	"	"	"		"	"	"	"		720
95	3.4	3.2		3.1	"	"	"	3.2	3.3	3.4	3.8	—	—		—
塩 化 ア ン モ ニ ウ ム															
25	5.5			5.4			5.3	5.2		5.1	5.0	4.0	3.4		2520
45	5.5			5.4	"	"	5.3	5.2		3.7	2.8		2.0		360
60	5.5	"		5.4	5.3	5.2	4.9	4.0	2.8	2.2	2.1		2.0		150
80	5.5			5.4	5.2	4.0	2.5	2.4		2.4	"	"	"		360
95	5.4		5.1	4.7	3.6	3.2	2.6	"	3.3	3.6	5.1	—	—		—

第 2 磷 酸 ア ン モ ニ ウ ム														
25	3.8		"		"		"	"		"	3.7		3.6	420
45	3.9		3.8		3.7		3.6	"	3.5	"	"	"	"	120
60	3.9	"	3.8	3.7	3.6	3.5	3.4	3.2	2.6	2.4	2.3	"	"	45
80	3.9	3.8		3.6	3.2	3.0	2.9	2.8	2.6	"	"	"	"	1,200
95	4.0		3.7	3.5	3.2	3.0	"	3.1	3.2	3.4	5.0	—	—	—
ジ メ チ ル ア リ ン 塩 酸 塩														
25	3.5			"			"	"		"	"		"	2,160
45	3.5		"		"		"	"	"	"	3.6	"	"	360
60	3.55		"		"		"	"		3.7	"	"	3.8	240
80	3.55			"	3.5	"	3.4	3.3	"	"	"	"	"	1,200
95	3.55		"		"		3.6	3.8	5.0	"	5.1	—	—	—
ビ コ リ ン ー モ ノ ク ロ ル 酢 酸														
25	4.6			"		"	"	"		"	"	"	"	5,400
45	4.5		"		"		"	"	"	"	"	"	"	1,200
60	4.4	"		"	"		"	"		4.3	"	"	"	180
80	4.5	4.4		4.3	4.2	"	4.1	4.0		"	"	"	"	160
95	4.6		"		"		4.5	4.4	4.3	4.2	4.1	—	—	—

第 2 表

時 間 (分)	5	15	30	60	120	180	240	300	360	420	480	540
塩 酸 濃 度 (%)												
0.1	2.7	2.8	3.4	4.6	5.1	5.4	5.4	—	—	—	—	—
1.0	1.2	1.2	1.2	2.2	2.6	4.2	4.6	5.1	5.4	5.4	—	—
5.0		0.4		0.6	0.8	1.0	1.2	2.0	2.8	3.4	3.8	4.0

した。この定量を行う際、塩化白金アンモニウムの沈澱中にメチレン尿素が不溶性沈澱となり混入しないことをブランクテストを行い確めた。

(B) 実験結果および考察

加熱によるジメチロール尿素溶液の pH の変化およびこれに及ぼす触媒の影響につき実験した結果を第 1 表に示す。

同一濃度のジメチロール尿素溶液 10cc に対し触媒として 0.1~5 % の塩酸各 2 cc を加え、100°C に加熱した場合の pH の変化を第 2 表に示す。

第 1 表の実験結果を第 1 図~第 6 図に示す。その結果触媒の如何によりジメチロール尿素溶液の加熱による pH の変化は著しく異なる。

塩酸は 25~45°C においてはほとんど pH の変化は認められないが 60°C 以上になると pH は降下せず逆に加熱時間の経過とともに上昇し、特に 95°C 以上に

Fig 1 pH changes of Resin Sol.
(Catalyst, HCl)

において顕著である。また触媒添加直後の pH も加熱温度が高い程大きな値を示している。これら pH の変化についてはデメチロール尿素は塩酸または塩酸塩の存在下においてメチレン化せられるとともに加熱温度が高い時は尿素とホルムアルデヒドに分解し、ここに生じた尿素は塩酸の存在下において加熱されアンモニアに分解し、塩化アンモニウムを生成することによって考えられる。これを確かめるために前述の方法により塩化白金水素酸による NH_4^+ イオンの検出を行ったところ黄色の沈澱を生成することによりその存在を知り得たのでデメチロール尿素 0.6g を蒸留水 10cc に溶解した溶液に 0.1%, 1% の塩酸 2cc を加え pH 試験と同様な方法で 100°C に加熱した場合生成する塩化アンモニウムを定量し、第 3 表の結果を得た。

第 3 表

塩酸濃度	0.1 % 溶 液				1 % 溶液	
加熱時間 (分)	39	90	180	理論値 (使 用 HCl に対する)	360	理論値 (使 用 HCl に対する)
塩化白金 アンモニ ウム生成 量 (g)	0.0023	0.0026	0.0111	0.0122	0.1098	0.1218

0.1 % 及び 1 % 塩酸を触媒とした場合のいずれも加熱により溶液の pH が 5.4 附近になった場合、使用した塩酸の 90% 附近が塩化アンモニウムに変化したことを示す。また pH の変化をみるとデメチロール尿素に塩酸を加え 95~100°C に加熱した場合、第 1, 第 2 表に示すように塩化アンモニウムをデメチロール尿素溶液に加えた場合の pH まで上昇する。これらの結果からデメチロール尿素に塩酸を触媒として加え加熱した場合の pH の上昇は前記のような副反応による塩化アンモニウムの生成によるものと考えられる。また第 1 表からメチレン尿素が析出し白濁するまでの時間は各触媒とも加熱温度 60°C までは加熱温度の上昇にしたがい短縮するが 80°C を越える時は反って延びている。これは加熱温度の上昇によりデメチロール尿素のメチレン化よりメチロール尿素の分解反応が激しく起るためと考えられよう。

樹脂加工行程中に繊維物は 75°C 前後において予備乾燥され、その際繊維物上においても同様な副反応が起きる。しかし前記のように繊維物が予備乾燥をうける場合は溶液中の場合と異なり、加熱により繊維物上のデメチロールと尿素溶液は濃縮され、しかもその状態は繊維物の

種類、組織等により著しく異なる故デメチロール尿素のメチレン化反応および分解副反応の起る状態も溶液中におけるより複雑であるが、かかる考察のもとに従来予備乾燥を 75°C 附近で行うことを考える時はその意義が理解し得よう。

Fig 2 pH changes of Resin Sol.
(catalyst: dimethyl aniline Hydrochloride)

デメチルアニリン塩酸塩も第 2 図に示すように酸塩に類似した傾向を示し、高温に加熱される時は pH が上昇し、塩化アンモニウムの生成が認められる。ただ塩酸と異り加熱温度 80°C においては僅かに pH が低下し、潜在性触媒としての特徴がうかがわれるがその特性よりも前述の副反応の方が顕著であるため 95°C の加熱においては塩酸と同様 pH が上昇する。

Fig 3 pH changes of Resin Sol.
(catalyst: AlEt₃)

塩化アルミニウムは第 3 図に示すように潜在性触媒

としての特徴もなく、塩酸に比較すると pH の高い処理液を与えるので加熱による pH の上昇も緩やかである。

ピコリンモノクロル酢酸は第4図に示すように塩酸等と異り、高温加熱による pH の上昇は認められず 95°C の加熱によっても pH は降下しており潜在性触媒としての特徴が顕著であることが認められる。しかしこの場合も触媒添加直後の pH が加熱温度の上昇とともに一度降下し再上昇していることから塩化アンモニウムを生成する副反応も併起していることが知られる。ただ、この触媒は潜在性触媒としての特徴すなわち pH 降下の作用の方が顕著であるため全体的にみると pH が降下するものと考えられる。

Fig. 6 pH Changes of Resin Sol.
(Catalyst: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)

塩化アンモニウム、磷酸アンモニウムは興味ある結果を示し、第5、第6図に示すように加熱温度 60°C までは時間の経過とともに pH が降下し、その傾向は温度が高いほど顕著である。95°C においては時間の経過とともに一度 pH が降下した後再び上昇する。この pH の変化については次の如く考えられる。デメチロール尿素は溶液中において一部分尿素とホルマリンに分解し、一方塩化アンモニウム、磷酸アンモニウムは加水分解し、生成するアンモニアはホルマリンとヘキサメチレンテトラミンを生成するとともに塩酸または磷酸が次第に蓄積され pH が降下する。しかし高温においてはかくして生成される磷酸または塩酸の濃度が大になると前述の尿素的酸による分解副反応を伴い塩化アンモニウムまたは磷酸アンモニウムを生成し pH は上昇する。したがって加熱温度 60~95°C の間において温度が高い程、pH の極小値が大きな値を示すこともかかる反応によるものと考えられる。

(Ⅱ) 防 皺 加 工

前記の自製のデメチロール尿素および某社製尿素ホルマリン初期縮合物を使用し、10%の固体樹脂および各種触媒を第4表に示す割合に含有せしめた溶液20倍量を使用し、織物を常温で10分間浸漬し 110~120 % に絞り、第3報と同様に予備乾燥、ベーキング、後処理し、50° および 85°C のソービングを行い樹脂の耐水性を求め、防皺性を測定した。その結果を第4表に示す。供試使用織物は第3報と同じ。

第4表の結果から塩酸を触媒とした場合は加工効果

第 4 表

触 媒 種 類	同 用量 (cc)	市販初期縮合物		デメチロール素 尿	
		耐水性 (%)	防皺度 (%)	耐水性 (%)	防皺度 (%)
塩 酸 (0.1 % 溶 液)	6	23.1	48.0	23.1	48.7
	3	21.8	47.4	16.0	49.5
	1.5	18.3	44.6	21.5	53.6
	0.8	14.7	46.1	3.0	49.7
塩 化 アル ミニ ウム (2.5 % 溶 液)	6	53.7	49.8	48.2	55.3
	3	54.3	50.7	53.1	55.6
	1.5	39.5	49.9	33.4	53.5
	0.8	35.7	49.1	30.5	51.1
塩 化 アン モニ ウム (10 % 溶 液)	6	40.2	49.7	40.0	46.1
	3	42.5	56.9	43.1	45.1
	1.5	47.4	52.2	46.2	46.1
	1	48.3	51.7	50.2	45.7
	0.5	46.4	50.3	43.4	45.0
磷 酸 アン モニ ウム (10 % 溶 液)	6	39.8	59.3	45.8	46.8
	3	51.5	55.7	45.0	46.4
	1.5	49.3	55.4	45.8	46.4
	1	42.0	53.3	43.0	46.0
	0.8	33.4	49.9	42.3	45.9
ビ コ リ ン モ ノ ク ロ ル 酢 酸 (註 1)	4.8	40.4	56.6	38.7	49.4
	2.4	46.5	54.6	45.1	48.1
	1.2	38.6	54.0	41.3	48.6
	0.6	33.7	51.6	37.8	50.2
原 布	—	—	40.9	—	40.9

(註1) ピコリンモノクロール酢酸はモノクロール酢酸20%溶液 5cc とピコリン(10%溶液) 11cc の組成のものを使用

の耐水性が著しく小さく。このことは塩酸の如き強酸をデメチロール尿素溶液に加え加工し得る程度の安定性を与えるためには酸の添加量を著しく少量にしなければならぬことと前記のデメチロール尿素の分解反応のために樹脂の硬化反応は抑制され、耐水性の劣った加工効果を与えるものと考えられる。かかる見地から塩化アンモニウム、磷酸アンモニウムの如く加熱に際し、前記の如き副反応により pH を降下するような触媒あるいは潜在性触媒としての作用の顕著な触媒はその添加量が過剰の時は加熱に際し織物上の pH の降下が激し過ぎ、上記のように樹脂の硬化が抑制され耐水性が反って減少することが予想せられるが実験結果はよくこの考察に一致し、市販の初期縮合物および自

製のデメチロール尿素を使用したいずれの場合も塩化アンモニウムは処理液中の固体樹脂量に対し 2.5~5%、第2 磷酸アンモニウムは 5~10%、ピコリンペタイン塩酸塩は 10% 附近に加工効果の耐水性の極大値が存在する。塩化アルミニウムは顕著でないが 2.5 % 附近に極大値がある。防皺性は触媒の添加量の減少とともに僅かに低下するが顕著な影響は認められない。

(IV) 総 括

デメチロール尿素溶液に触媒を加え加熱した場合の加熱時間と pH の変化の関係および触媒の種類、添加量を変化させ加工した場合の加工効果の耐水性、防皺性に及ぼす影響につき実験し次の結果を得た。(1) 塩酸、デメチルアニリン塩酸塩の如き強酸および弱有機塩基の塩酸塩は 80°C 以下では加熱時間の経過に伴う pH の変化は僅少に過ぎないが 95°C 以上においては pH は上昇する。(2) かかる pH の上昇はデメチロール尿素の分解により生成する尿素が塩酸と反応し塩化アンモニウムを生成し、塩酸が消費されることによると考え、アンモニウムイオンを検出、定量してこれを確めた。(3) 塩化アンモニウム、第2 磷酸アンモニウムは加熱時間の経過とともに pH を降下せしめる。その傾向は加熱温度が高い程顕著である。加熱温度 95°C においては時間の経過に伴い pH は急激に降下し、極少値をへた後反って上昇する。(4) かかるアンモニウム塩類にみられる pH の降下はアンモニウム塩が加水分解し、アンモニアと酸を生成し、アンモニアはデメチロール尿素より生成するホルマリンと反応し、ウルトロピンを生成することにより酸の濃度が増加することによるまた pH の上昇についてはかくして酸の濃度が増加すると、(2) に記した反応が起ることによると考えられる。(5) 塩化アルミニウムは加熱による pH の変化は顕著でない。(6) ビコリンモノクロール酢酸は 95°C の加熱によっても加熱時間の経過に伴い pH は降下するが上昇は認められない。これは pH の上昇反応より潜在性触媒としての特性が顕著にあらわれるためと考えられる。(7) 触媒として塩酸を用いた場合は耐水性、防皺性の低い加工効果を与え、塩化アンモニウム、磷酸アンモニウムおよびビコリンモノクロール酢酸の如き潜在性触媒はその使用量に適量があり、過剰に使用する時は反って加工効果の耐水性を減少する。(8) 以上の実験結果につき加熱による樹脂溶液の pH の変化に対する各種の触媒の挙動を基として考察した。

(附記) 本実験は山形県の委託研究費によった。終始熱心に実験に当られた杉山一郎氏、伊藤文雄氏、戸田房子氏に感謝の意を表します。