表4 触媒量の反応速度におよぼす影響

触媒 CH ₃ COOK 量(%)	反応時間 下記反応時間(分)における酢酸価(%)				
	2	4	6	8	10
10	2.5	6.0	7.4	7.5	8.1
20	15.6	22.4	29.1	36.6	38.5
30	43.3	50.3	51.8	52.5	53.1
40	49.2	52.3	54.4	55.4	56.0
50	50.2	54.6	55.7	56.6	56.9

酢化液 無 酢 100 cc
灯 油 100 cc
CH₃COOK 5 g
反応温度 120 °C
触媒量は繊維に対する重量 %

た。

4. 酢化後の処理

酢化中繊維はかなりの膨潤を受け、酢酸価 50% まで酢化するとき、繊維軸方向に約 17% 収縮する。酢化液を出た酢化トウを酢化液含有のまま延伸するか、あるいは酢化液を除き脱膨潤したトウを酢酸水溶液またはロダモンソーダ水溶液中で延伸する。

別に 180~230 °C において乾熱延伸を行なうこともできる。酢化中、収縮を防ぐ力を加えて、緊張酢化を行なう方法も考えられるが、緊張状態での酢化は反応速度を抑制するほか、得られた繊維の伸度、結節強度の低下が大きく好ましくない。酸、触媒、希釈剤を除去、回収することは記すまでもない。これらの詳細は後報にゆずる。

5. 総 括

水溶液から CH₃COOK を 40% 含有させて水分を乾燥したレーヨン・トウを無酢・灯油混合液中で 120 °C ~ 135 °C の温度で繊維状酢化を行なうと、数十秒から数分の短時間に酢酸価 50% の酢化物が得られる。

反応は円滑であり、再現性は良好である。酢化中の繊維の損傷はほとんどなく、酢化後の延伸によつて高性能のアセテート繊維が得られる。

酢化液中に酢酸が蓄積すると、反応速度を低下させるが、酢化液中に過剰の CH₃COOK を存在させて、CH₃COOK · 2CH₃COOH の型の複塩を生成させ、要すれば系外へ除去することによつて、反応性を一定に保つ。

反応時間がきわめて短いと、酢化液の組成変化があつても反応性を一定に保つ条件が見出されたので、トウ状で連続的に酢化するのに有利である。

(付記) 本報告の一部は昭和36年6月2日繊維学会において発表した。

文 献

- 1) 高木竹男; 化学経済, 8月号, 1 (1959)
- 2) 永井一弘ら; 特公昭 30-2,646
- 3) 高木竹男; 特公昭 33-4,595
- 4) 桜田一郎ら; 特公昭 19-7,294
- 4') (Usines Du Rhône; DP 258,876, DP 258,879)
- 4'') (H. Dreyfus; BP 263,938, および 264,937)
- 5) 松波直彦, 鈴江清之; 特公昭 28-1912, および昭 31-6,441)
- 5') (Leopold Cassella & Co.; DP 347,130)
- 6) 桜田一郎ら; 特公昭 14-6,276)
- 6') (野津竜三郎ら; 特公昭 28-3,495) 6'') (磯崎真夫ら; 特公昭 30-9,345) 6''') (青木仙之助ら; 特公昭 32-6,303)
- 7) 永井一弘ら; 特公昭 30-5,096
- 7') (Chem. Industrie in Basel; DP 706,870)
- 7'') (J. C. Thomas et al; J. Am. Chem. Soc., 75, 5,346 (1953))
- 7''') A. Ruperti; USP 2420499
- 8) (A. Rheiner; USP 1,926,498)
- 9) 片山将道; 特公昭 29-8299
- 10) 桜田一郎; 特公昭 13-3,287
- 11) R. C. Blume et al; Tappi, 37, 481 (1954)
- 12) A. W. Davidson et al; J. Am. Chem. Soc., 50, 1890 (1928)

注: 引用文献中, () でかこんだものは、繊維状酢化の対象がレーヨンではなく、天然繊維素である。

第2報 初期反応およびその反応速度式の検討

1. 緒 言

セルロースの迅速酢化法として、J. C. Thomas¹⁾によつて報告された尿素と硫酸をセルロースに含浸させた後酢化する方法が有名であるが、この方法は、繊維の損傷を招くので、繊維状酢化への応用は不可能である。Haller と Ruperti²⁾ は、酢酸カリを触媒として使用すれば、3~5分で酢酸価 30% 以上の酢化レーヨンを得

られることを示した。

われわれは、かねてから迅速繊維状酢化の研究が続けてきたが、Haller らの方法を発展させて、1分という短時間反応によつて、酢酸価 50% の酢化レーヨンを製造できるようになった。しかるに、初期反応をさらに詳細に検討したところ、反応速度はわれわれが予想していたよりも、はるかに迅速であることが判明した。適当な条件のもとでは、酢酸価 50% の酢化レーヨンを得るのに

たつた 15 秒しか要しない。

この報告は、酢酸カリを触媒とするレーヨンの繊維状酢化のうち、特に反応速度の早い 1 分以内の反応につき反応速度およびその速度式についての検討結果を示す。

2. 実験方法

酢化実験に使用するレーヨンは、主として当社製の強力レーヨン（レーコット）である。

強力レーヨントウ約 0.7 g を半径約 3 cm の円筒に巻きつけ、かせ状にする。40 % の酢酸カリ水溶液に 50°C で約 30 分浸せきし、約 100 % の含液率になるように脱液した後、約 80°C で 2 時間乾燥して絶乾状態にする。工業用無水酢酸（無水酢酸含有率 97 wt %）と灯油の 1 : 1 の混合液 200 cc に酢酸カリを飽和させ、これを標準の酢化液として、所定の条件下で酢化を行なう。

酢化の終了後、酢化液より取出される酢化繊維は、かなり激しく膨潤しているのが普通であるが、水洗、湯洗を十分行なつて、酢酸、灯油、触媒を完全に除去し、乾燥する。酢酸価の分析は Eberstadt⁹⁾ 法に準じて行なつた。

3. 実験結果および考察

3-1 初期反応状況

40 % の酢酸カリ水溶液で前処理された強力レーヨンは、繊維内への酢化剤の透過が非常に良好であり、激しい反応をへて、見る間に酢酸価 50 % 程度の酢化レーヨンに変つてゆく、Fig. 1 は、反応速度を示したものであるが、速度曲線は各温度において平行に近く、勾配もゆるやかである。温度が高くなるにつれて、速度曲線が

Fig. 1. Acetylation rate of high tenacity rayon at various temperatures.

高酢酸価の方向へ平行移動した感じである。この反応曲線の出発点は、酢酸価 0 %, 反応時間 0 分の点であることから考えると、反応の出発点とこれら曲線を結ぶ極めて急勾配の、換言すれば、極めて激しい反応の存在が予想される。

実際 40 % の酢酸カリで前処理されたレーヨンを、無水酢酸と希釈剤としての灯油（両者の比率 1 : 1）よりなる酢化液で 120°C 付近で酢化するとき、最初の 2 ~ 3 秒は、レーヨンが酢化液底に沈んで何の変化も認められない。ところが 4 ~ 5 秒過ぎると、急激な発泡が始まり、レーヨンは酢化液面に浮き上つて動きまわる。20 秒をすぎると発泡は弱体化して、レーヨンは再び酢化液中に沈下し始める。このときには、レーヨンはかなり酢化されており、強膨潤して透明になっていることが観察される。このように、反応のごく初期に驚くべき急激な反応が存在する。

Fig. 2 は、この急激な初期反応速度を実測した結果である。触媒浸せき、乾燥からなる前処理を終わつたレーヨンは、デシケーターの中に保存されて反応を待つ。従つて、反応液と接触する寸前までは、レーヨンの温度は室温に近い。このレーヨンが、酢化液に投入されると、酢化液がその中へ滲透してゆき、レーヨンの温度が上昇し始める。反応はまだほとんど起きない。この期間は、重合でいわれる誘導期間にあたる。誘導期間は 2 ~ 3 分のような長時間反応の場合には、無視し得るけれども、この場合のように、数秒を問題にするときには、考慮されなければならないであろう。誘導期間は、温度が高くなるほど短くなり、酢酸カリ前処理液の濃度が高くなると、一般には短くなるが、その濃度が極端に高くな

Fig. 2. Influence of temperature on the acetylation rate of high tenacity rayon at the initial stage of the reaction.

Fig. 3. Influence of concentration of pretreating liquid on the induction period and accessibility of high tenacity rayon.

	Acetylation temp.	Conc. of pretreating liq.
—	135°C	60%
.....	135	40
—○—	120	60
...○...	120	40
—x—	110	60
...x...	110	40

Fig. 4. Influence of kerosene added in the acetylating liquid on the acetylation rate.

ると、かえって長くなる (Fig. 3 参照)。反応温度の上昇は、酢化液の繊維内拡散を早めるために、誘導期間を短くする。酢酸カリの付着量の増加も同様に、酢化液の

滲透を容易にするが、あまりに多量の触媒付着は、触媒がセメント状にレーヨン表面をおおい、酢化液の浸透をやや、低下させる傾向をあらわす。

次の段階として急激な反応が始まる。発泡が起こるのは、酢酸の沸点以上で反応を行なうときに特に著しいことから推察して、反応によつて副生した酢酸の沸騰と思われる。発泡が弱まるころには、反応しやすい部分は、ほとんど反応してしまつており、それ以後は、反応しやすい未反応部分が徐々に酢化されて行く。この反応しやすい部分の全体に対する割合は、セルロース繊維の種類によつて変わることはもちろんであるが、酢化条件によつても大いに影響を受ける。反応温度が高いほど、酢化液の繊維内浸透が激しく、より多くの部分が、易反応部分となる。希釈剤の増加は、酢化繊維の膨潤を抑制し、易反応部分を少なくし、触媒付着量の増加も (40%以上においては)、希釈剤増加と同様な結果を示す (Fig. 3 および 4 参照)。

酢化反応の均一性を検討すべく、直接染料 (Japanol Brilliant Blue 6 BKY) と分散染料 (Miketon Fast Yellow G) の混合物で、各条件で酢化された酢化レーヨンを染めてみると、酢酸価 50% 以上を示すものはほとんど黄色に染まるが、一部直接染料の青色に染まる部分がある。巨視的に酢化ムラがある証拠である。ところで、135°C で 30 秒酢化して酢酸価 53% となつたレーヨンを Du Pont の Identification Stain #4 で染め、その断面を顕微鏡で観察すると、断面全体が均一にオレンジ色に美しく染つており、酢化反応が繊維断面全体に均一に進んでいることを示す。前述の巨視的な酢化ムラは、酢化装置を考慮すれば、レーヨンのすべての部分が酢化液を均一に滲透するようにできるであろうから、解決されるであろう。

Fig. 5. Photograph showing the microscopic section of the rayon acetylated at 135°C for 30 seconds and dyed with Du Pont Identification Stain #4. (×560)

3.2 反応速度式

従来、繊維状酢化の反応速度式については、液相酢化における桜田の $X = KZ^{m_1}$ なる式とか、酢酸ソーダなどを触媒に使用するいわゆる絶乾酢化法における途中の反応にのみ当てはまる $-\log(1-X) = Kt + c^5$ がある。

前述の反応初期に認められる激しい反応は、従来全く検討されていない範囲であるから、ここで検討する。

酢化反応は、セルロースと無水酢酸の反応である。酢酸カリを触媒とするエタノールと無水酢酸の均一系における反応は2次反応に従う⁶⁾。しかるに繊維状酢化は不均一系の反応であるために反応の律速段階が何になるか推定することは困難であり、反応次数は実験的に決定されなければならない。

Fig. 6 が示すように、実験結果は次式がよく説明する

$$-\log(A-x) = Kt - (KZ + \log A) \quad (1)$$

この速度式を以下において理論的に説明しよう。

レーヨンは酢酸カリによつて前処理されておるため、酢化液の浸透が非常に良好であるので、反応の律速段階が拡散ではなくて、酢化反応それ自体であると考えよう。

セルロースの水酸基が互に独立であると考えれば、エタノールと無水酢酸の反応と全く同様に取扱える。

x をセルロースの酢化度 (モル%) とすると

$$-\frac{dc_1(1-x)}{dt} = kc_1(1-x)(c_2 - 3c_1x) \quad (2)$$

Fig. 6. $-\log(A-x) \sim t$

ただし、 c_1 : セルロース濃度 c_2 : 無水酢酸濃度

k : 速度恒数

酢化液は酢酸カリで飽和し、触媒濃度は一定に保たれており、前処理触媒液の濃度も 40% 以上では反応速度に対する影響が少ないので、これらの要因は速度恒数の中に含ませた。

酢化の際の浴比が約 200 倍であることを考慮して(2)式を書換えると

$$-\frac{d(1-x)}{dt} = K(1-x)$$

$$\therefore -\log(1-x) = Kt + c$$

しかるに、酢酸カリや酢酸ソーダを触媒とする繊維状酢化法においては、硫酸を触媒とする酢化と異なり、触媒自体が酢化レーヨンの非膨潤効果を持ち、従つて原セルロース繊維の構造がなかなか破壊されない。非結晶領域は容易に反応するけれども、結晶領域は非常に反応し難い。ラテラルオーダー的概念を導入すれば、反応条件がかこくなるほど、high order の部分まで容易に反応するようになるといえるであろう。従つてこの酢化反応の解析には、accessibility A なるものを考える必要がある。 A はレーヨン中に存在する全水酸基に対し反応性の水酸基のしめる割合であり、1 より小さい値である。

この accessibility A と前述の誘導期間 Z の概念を(4)に導入すると

$$-\log(A-x) = Kt - (KZ + \log A) \quad (1)$$

となる。

Fig. 2 で、反応曲線が水平に近づいたところで曲線を時間ゼロに外挿して accessibility A を求めると

135 °C では $A = 0.80$

120 0.75

110 0.72

なる値を得る。(1) 式は広範囲にわたつて実験値に適応される。以上の結果、反応それ自体が律速である可能性が非常に強くなった。

Fig. 6 より速度恒数を求めてみると

$$k_{135^\circ\text{C}} = 8.34 \times 10^{-2} \text{ mol/sec}$$

$$k_{120^\circ\text{C}} = 3.83 \times 10^{-2} \text{ mol/sec}$$

$$k_{110^\circ\text{C}} = 2.47 \times 10^{-2} \text{ mol/sec}$$

となる。

速度恒数から、Arrhenius の式

$$k_T = A e^{-E/RT} \quad (5)$$

に従つて活性化エネルギーを求めると

$$E = 13.6 \text{ kcal/mol}$$

となる。この値は水および水酢酸で多段的に前処理した後硫酸触媒を使つて無水酢酸により繊維状気相酢化するときの活性化エネルギー約 15 kcal/mol⁷⁾ より

Fig. 7. Activation energy of acetylation of cellulose by acetic anhydride with CH_3COOK catalyst.

り小さく、また Smith ら⁹⁾ が硫酸触媒によるメタノールと安息香酸のエステル化反応について求めた活性化エネルギー 14.5~15.5 kcal/mol よりも小さい。われわれが酢酸カリ触媒のもとで、エタノールと無水酢酸の反応によつて得た活性化エネルギーは約 11~12 kcal/mol⁹⁾ であり、この迅速酢化の活性化エネルギーに近い。この差はセルロースの水酸基が反応性の悪いことを示すものである。

このような比較的小さな活性化エネルギーであるにもかかわらず、どうして室温付近においては、酢酸カリ触媒によるセルロースの酢化がスムーズに進まないのだろうか？

第1に、室温付近においては、酢化液に対する酢酸カリの親和性が非常に小さい。従つて前処理したレーヨンへの酢化液の浸透が悪くなり、エステル化反応が律速ではなくなる。

第3には、酢化液への酢酸カリの溶解度が低下し、実際の触媒濃度が極度に低下し、反応速度を低下させる自由な酢酸の存在の可能性が大きくなる。

第2には、セルロースの accessibility が低下してしまふ。以上の原因が反応を妨げる要素である。

3.3 各種セルロース繊維の accessibility

前処理条件、酢化条件を一定にして、種々のセルロースの反応性を調べたのが、Fig. 8 である。

どの繊維も初期の激しい反応の後、それぞれの繊維に特有な酢酸価に漸近する。これらの曲線から、前述の方法で accessibility を求めると、表1の結果が得られる。

Fig. 8. Reactivity of various cellulose fibers impregnated with 40% potassium acetate in acetic anhydride and kerosene mixture at 135°C.

表1 種々のセルロース繊維の accessibility

繊維	accessibility
捲縮スフ	0.72
ベンベルグ	0.65
ポリノージック繊維 (ボーニット)	0.59
ポリノージック繊維 (東邦レ)	0.51
ポリノージック繊維 (三菱レ)	0.58
フォルチザン	0.43
木綿	0.16

accessibility の低いものは、Nickerson¹⁰⁾

が示した値とよく一致するが、accessibility の高いものは、Howson¹¹⁾ が moisture regain から測定した値に近い。ここに示した accessibility の値は、他の方法で得られたものと、必ずしもその絶対値において一致するものではないが、

傾向としては、一致しており、この酢化法が、簡単な accessibility 測定法として使用され得ることが判明した。135°C、1分後の酢化度 (mol %) を直ちに accessibility とする簡便法も有効である。

前処理酢酸カリの濃度、反応温度、希釈剤の比率が少し変わつても、accessibility には、ほとんど影響がなく再現性のあるデータを与える特長を持つ。

4. 総 括

酢酸カリを触媒とするレーヨンの繊維状酢化において特にその初期反応を検討し次の結果を得た。

1. 初期反応は特に激しく、工業用の無水酢酸と灯油の混合液 (酢酸カリで飽和) を酢化液とする場合には、135°C の反応温度を採用すると、たつた 15 秒で酢酸価 50% まで酢化される。

2. 反応は、初期の2～3秒にわたる反応のほとんど起こらない誘導期間と、それに続く驚くべき激しい反応を起こす部分と、最後の徐々に反応の進む部分から成る。

3. この迅速酢化反応は、次の反応式に従う。

$$-\log(A-x) = Kt - (KZ + \log A)$$

但し、 A : accessibility

x : 酢化度 (mol %)

Z : 誘導期間

K : 速度恒数

活性化エネルギーは 13.6 kcal/mol である。

4. この反応はセルロース繊維の accessibility 測定法として有効である。

付記 終始ご指導をたまわり、かつ発表を許可された副社長高木竹男氏、常務取締役山内晃氏、研究所長楠瀬正致氏に深く感謝する。

文 献

- 1) J. C. Thomas ; *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5347 (1953)
- 2) A. Ruperti ; U. S. P. **1,930,895** (1934)
- 3) L. B. Genung, R. C. Mallat ; *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **13**, 369 (1944)
- 4) 桜田ら ; 工化, **35**, 377, 746 (昭 7)
- 5) 永井, 木谷, 石井 ; 東邦レーヨン研究報告, **4**, 15 (1957)
- 6) 斎藤ら ; 未発表
- 7) 永井 ; 学位論文, p. 41
- 8) H. A. Smith, R. B. Hurley ; *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 112 (1950)
- 9) 斎藤ら ; 未発表
- 10) R. F. Nickerson ; *Text. Res. J.*, **21**, 195 (1951)
- 11) E. Ott, H. M. Spurlin ; *Cellulose I* p. 275

(昭和 36 年 10 月 13 日 受理)

迅速纖維状酢化に関する研究

第 1 報

東邦レーヨン株式会社 永井一弘・斎藤正雄
研 究 所

第 2 報 初期反応およびその反応速度式の検討

東邦レーヨン株式会社 斎藤正雄・笠井忠夫
研 究 所 永井一弘

RAPID ACETYLATION OF RAYONS (I) (II)

(I)

By Kazuhiro Nagai and Masao Saito

(Research Institute of Toho Rayon Co., Ltd., Kitajima-cho, Itano-gun,
Tokushima Prefecture, Japan)

Acetylated rayon of some 50 % acetic acid content can be prepared within 10 minutes, by the action of acetic anhydride and kerosene at above 100 °C, on the rayon impregnated with more than 40 % of its weight of potassium acetate from the aqueous solution and then dried. The acetylation reaction not only proceeds smoothly and uniformly, but the rayon suffers no loss of strength nor reduction of D. P. The drawing given to the rayon just after the acetylation improves its properties.

Acetic acid, the by-product of the esterification, retards the acetylation rate. Excess potassium acetate added in the acetylating liquid will produce a double salt, $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, and protect the reaction rate from its lowering. When the acetylating liquid is cooled, the crystals of the double salt separate from the liquid. Thus acetic acid can be separated and the reactivity of the acetylating liquid is kept constant.

This acetylating process with the retention of fibrous form, the characteristics of which are short reaction time and easy recovery of the chemicals concerned as well as constant reactivity of the acetylating liquid, will make the continuous acetylation of rayon tow successful.

(II) ACETYLATION RATE AND RATE FORMULA

By Masao Saito, Tadao Kasai and Kazuhiro Nagai

(Research Institute of Toho Rayon Co., Ltd., Kitajima-cho, Itano-gun,
Tokushima Prefecture, Japan)

Study of the fibrous acetylation of rayon has been carried on to find if rayon impregnated with potassium acetate can be acetylated very rapidly with acetic anhydride. For example, the rayon that is steeped in 40 % potassium acetate aqueous solution, squeezed and then completely dried, may be acetylated in acetic anhydride and kerosene mixture at 135 °C in 15 sec. to have 50 % acetic acid content.

Observing the reaction rate closely, it was found that at the beginning the acetylation scarcely takes place and this "Induction Period" lasted 2~5 sec. After the induction period, extraordinarily rapid reaction occurs until all the accessible part of the rayon is acetylated. Slow reaction follows this rapid one. Taking these facts into consideration, acetylation rate is formulated as follows:

$$-\log(A-x) = kt - (kZ + \log A)$$

A : accessibility

α : acetylated degree(mol %)

k : rate constant

Z : induction period

The activation energy was calculated to be 13.6 kcal/mol. which is rather lower than expected. This rapid acetylation will be useful for measurement of accessibility of various cellulose materials. Observation of the acetylated rayon through a microscope shows that the cross section is acetylated uniformly.

(Received October 13, 1961)

第 1 報

1. 緒 言

われわれはレーヨン・ステープルを繊維状酢化することによって、酢化アセテート（アロン）を工業的に生産している。この工程の概略¹⁾²⁾³⁾は、レーヨン・ステープルを 20% 酢酸ソーダ水溶液に浸せし、一定脱液率にしぼつて後、水分を絶乾し、酢化装置へフィードして、無酢蒸気を含む 140°C の空気を繊維に接触させて酢化反応を行なう。反応終了後乾燥によつて酸を回収し、つづいて洗浄によつて触媒を回収し、精練、漂白、油剤処理を経て製品となる。

この中で酢化反応部分が最も主要な工程であり、50分程度の反応時間が必要である。無理をすれば、無酢の蒸気分圧を上げることによつて、20分まで反応時間を短縮することができるが、無酢の分圧がかなり高くなり、いろいろな支障をきたすので、工業的には採用しがたい。

また、ステープル状（いわゆるわた状）の繊維塊を連続装置で扱うことは厄介で、とくに酢化反応では、気密なので厄介である。

そこで、装置の簡略化、工程の合理化、製品の均質性の向上、それにトウ状で製品を得ること自身の利点（バ

ルキヤーーン、ターボステープラー、パーロック、直紡などへの用途）を目的として、トウ状で連続的に酢化する研究が続けられてきた。しかし反応時間が数十分かかる場合には膨大な反応空間を要し、装置が膨大なものになるので、トウ状酢化のために工業的装置を設計するためには、数分以下の反応時間でなければならない。そこで数分以内の短時間に所望の酢酸価まで酢化可能な条件を探した結果、到達したのが本報告に記す方法である。

形態変化や崩壊を受けやすい再生セルロース繊維に相当にかこくな処理を行ない、繊維状を失うことはもちろんのこと、強い膨潤、大きな収縮や、強力の少しの低下も許されないから、反応条件はおのずから制限を受ける。化学反応そのものがいかに速くても、製品の品質に悪影響があつてはならない。また条件をかこくにすれば高温気相法反応では反応熱の蓄積によつて繊維の燃焼にいたるほどの激しい反応になるので採用しがたい。気相法反応の際、反応熱は無酢含有空気を繊維層を強制通過させて除去するが³⁾、この空気自身の温度が高温であるから、反応条件が激しくなると除熱が困難になる。ところが、液相法反応では液を流すことにより除熱が比較的容易であり、激しい反応条件を実施できることが多い。

本報告は、酢酸カリ触媒、無酢を酢化剤とし、130°C前後の高温で液相法酢化を行ない、1分前後の反応時間で酢酸価50%の酢化物を得る方法に関するものである。

2. 繊維状酢化の諸方法と

本法の占める位置

繊維状酢化法は古くからかなり多数の方法が考案されている。この中、われわれが、レーヨンの繊維状酢化に対して実施可能と認めているものを次表に整理する。

これらの中で、とくに反応性が円滑で、しかも生成物の性質が良好なのは、3および6のうち、有機酸ア

表 1 繊維状酢化概観

気相, 液相の別	反 応 温 度	触 媒	酢酸価50%を得るための反応時間
1. 気相法反応	室温付近 ^{4), 4'), 4''}	H ₂ SO ₄ , HClO ₄ H ₃ PO ₄ , スルフォン酸など	10~20時間
2. "	60~80°C ^{5), 5')}	ZnCl ₂ , ZnSO ₄ 強酸と弱塩基よりなる塩	10~20時間
3. "	120°C以上 ^{2), 5)}	CH ₃ COONa, CH ₃ COOK その他の有機酸アルカリ Na ₂ CO ₃ , NaNO ₂ など	30分~6分0
4. 液相法反応	^{6), 6', 6'', 6'''} 室温付近	H ₂ SO ₄ , HClO ₄ (1) (2) (BF ₃ スルファミン酸)	(1) 1~3時間 (2) 数分~数十分
5. "	(60~100°C) ⁸⁾		
6. "	^{7), 7', 7'', 7'''} 100°C以上	CH ₃ COOK 有機酸アルカリ (尿素-硫安系)	数十秒~数分 (数分)

() 内は反応性の円滑な条件が見出されない