ポリエステル系繊維*

秦 英 雄**

1. ま え が き

ポリエステル繊維は商業生産されて以来十数年にして、完全にその地歩を確立し、第1表のごとくさらに飛躍的な需要の伸びが期待されている。

(第1表) 1970年世界主要合成繊維消費量^(注1)
(単位 1000 t)

繊維別	1965	1970	成長率 (%)
ナイロン66	580	900	+ 55
ナイロン6	425	700	+ 70
ポリエステル	459	1350	+192
アクリル	385	750	+ 95

ポリエステル繊維の今日の隆盛の第1の理由はそのすぐれた諸性質によるといえる。すなわち衣料用としてステープルにフィラメントに、あらゆる他種繊維と混合利用できる点において追随を許さぬものがある。その上、工業用、産業用繊維として、さらにはフィルム、樹脂材料としてこれほど広範囲の用途をカバーする材料も珍しいことである。第2の理由は、そのすぐれた性質ゆえに、当初は原料コストが比較的高価であるにもかかわらず、いわゆる高級繊維として市場に受け入れられたのであるが、その後石油化学工業の急速な発展と相まって原料コストも大幅に低下し、生産量の増加、工程の合理化とともに羊毛など天然繊維や他の合繊と競争しうるコストで生産できるようになったこと、さらに第3の理由としては加工方法の発達に伴い種々の特性をもつ繊維が要求されるようになり、ポリエステルがこれらの要求にこたえるような基本的によい資質を有していたこと、第4の理由ともいわれるものに、加工特性に合致するように、

あるいはまた、さらによりものにしようという要望にこたえて改良、改質の努力がなされてきたことがあげられる。よい特性をもつ繊維ゆえに、この性質をそこなわずに新たな特性の付与が望まれることは自然の理である。今後、使用者側からの改良の要求とメーカー側の努力とが相まってさらに需要を促進するものと思われる。以下、今後のポリエステル繊維のポリマー重合法、改質法、技術的問題などについて述べたい。

2. 重 合 法

ポリエステルの重合法は、DMTとエチレングリコール（以下EGと略す）とを触媒存在下にエステル交換反応を行なわせて、モノマー（BHETと略）を作り、これをさらに高温活性触媒存在下に真空下縮重合反応を行なわしめて、ポリマーとするのが常法である。これらは第1図のような回分式反応釜で行なわれた後、吐出し細断され、チップ状の繊維原料として使用される方法が通常行なわれている。これに対して、新しい重合法の開発が進みつつあるが、その開発動機としては

- 1) コスト低減を目標とするもの
- 2) 特殊品質を得るためのもの

(第1図) 回分式重合装置^(注2)
略図

* Recent Technological Problems Polyester Fiber.

** H. Hata, 帝人(株)生産技術部長

(a) TPAとEGの直接重合法

(b) TPAとEOの直接重合法

(第2図) 新しいBHETの製造方法

の2つが考えられる。

最近の重合法の新しい開発例をみると、つぎの3つが挙げられると思う。

i) 新しいBHETの製造技術(第2図)……コスト

低減目標

a) TPAとEGとの直接重合法

b) TPAとエチレン オキシドとの直接重合法

ii) 連続重合法—直接紡糸法……コスト低減および特殊な品質の設計

iii) 特殊な重合度ポリマー製造法……高重合度または低重合度ポリマーの製造などの特殊な品質の設計

まず、TPAとEGとの直接重合法は原理的には新規なものではなく、ICIの基本特許にもすでに記述されていた。しかしながら、いわゆる繊維グレードのTPAを経済的に得る精製技術が簡単にできなかったことと、速度の遅い固液不均一反応のために取り扱いが困難であったこととの2つの理由で工業化が遅れていた。1963年に帝人が高純度TPA製造およびその直接エステル化法の開発に成功し、また三菱化成が高純度TPA、東洋レーヨンがその直接エステル化法の研究を完成して、世界に先がけてともに工業化に成功した。また海外でもやや遅れて本法を工業化するところが出てきている。本法はDMT工程を省略するという大きい経済的利点を有している。

また、EGの代わりにエチレン オキシドを用いる方法は前述の直重法をさらに合理化してコストダウンをねらうものである。最近DMT、TPAの製造技術が進歩して大幅なコストダウンがみられ、そのため、いままであまりかえりみられなかったグリコール原料のコストシェアが急速にクローズアップされた結果、最も合理化された方法の一つとして注目されている。本法の

特長は生成するBHETがオリゴマーを含まないために、純粋なものを得ることができ、また、粗TPAを出発原料としても、BHETの形で溶媒を用いることにより、精製することが可能である。したがって、このものから得られるポリマーは最も純粋なPETを得ることができる点でも注目すべきである。

つぎに第3図に示す連続重合—直接紡糸法は、重合時とけていたポリマーを一度固化してチップにしたのち、再び溶融して紡糸するという従来法に対して、重合終了時の溶融状態からただちに紡糸しようとするものであり、品質的には、回分式吐出中に生ずる熱劣化を避けることができること、またコスト的にも吐出、切断、ブレンディング、乾燥、メルターの工程を省くことができる点できわめて有利であることから各社とも早くから研究を行なっている。この連続法は最も合理的製造法で、単一品種、大量生産に適しているが、少量、多品種生産にはその効果を発揮することはやや困難と思われる。近時ポリエステル生産量の増大によりクローズアップされており、品質を高度に均一にする効果も期待されている。この連続重合法の中にはさきに述べたBHET製造法の新しい技術と組み合わせた方法も開発されてきている。

(第3図) 連続重合装置概略図^(注3)

(第4図) 重 合 法 の 開 発 動 向

日本においても東洋レーヨンが生産の一部にこの方法を採用しているといわれている。その他、特殊な重合法として固相重合法なども特殊なポリマーの製造法として検討されているようである。

以上概観してみると、重合法の開発動向は品質の向上とともに、経済性向上の追求であり、粗原料の価格動向と、DMT, TPAの製造技術革新とが、あいまって進んでゆくものであり、ポリエステルメーカーの最大関心事である。この動向を第4図のごとく図示して見ることができよう。

現在、どのプロセスといえども、終局のものとはいえないのであって、今後もますます競争は激化するであろう。

3. 改 質 の 方 向

ポリエステル繊維の改良、改質は、従来の天然繊維の水準にまで達していないと思われる性能の向上と、天然繊維よりすぐれているポリエステル繊維特有の性能をさらに一段と向上することを目ざしている。したがって、ポリエステル繊維の問題点と特長を考えることによって改質方向をおのずから明らかにすることができよう。

すなわち、一つは製品の品質面からの問題であり、もう一つは加工性からの問題である。製品面からは厚地織物にみられるピリング、風合いの硬さ、ワキシー感、静電気、汚れなどの問題であり、加工性から見れば、染色性、紡績性などの改良があげられる。また、ポリエステルの持つ性能上の特長を最大限に利用しようとするものとしてタイヤコードなどの高強力、耐疲労性、寸法安定性などがあり、さらには耐炎性など新規な性能を加味してポリエステルの用途分野を拡大しようとする試みが見られる。ポリエステル繊維に要求される改良点の主なものをまとめて見ると第2表のごとくなる。

これらの要求のすべてを満足させることは不可能に近いことであるが、それぞれの項目についてのアプローチの方法は種々開発されてきており、実用面での発展も著

(第2表) ポリエステル繊維に要求されている改良点

改良のポイント	改 良 方 法
染色性 (易染性, 他染料可染, 原着)	共重合, ブレンド, 後処理
風合い	複合糸, 異形断面化, 潜在巻縮, 高収縮 (バルキーヤーンのための)
帯電, 汚れ	共重合, ブレンド, 表面加工
紡績性	物理処理 製糸化条件 (中伸度, 低伸度)
防炎性, 接着性, 耐菌性	共重合, ブレンド, 表面加工
強力, 耐疲労性	高重合度, ブレンド, 製糸化条件, 末端基化学変化, 後処理

しいものもある。

3.1 染色性の改良

分散染料以外の染料で染めることのできるポリエステル繊維が混紡、混織などの面から要求されており数多くの特許が出されているが、その中で Du Pont 社の T-64 が最も早く商品化された。これら改質の方法は、いずれも共重合、後処理、ブレンドなどによるものであり、このためにポリエステル繊維の特長が失われるものが少なくない。

第3表に方法、特許などをまとめた。以下に詳しく内容を述べてみる。

a. 分散染料易染性

そもそも易染性ポリエステルという問題は高圧染色機が普及した現在ではかなりその要求が緩和されているとはいえ、抜染性という面からも依然として要求度が高いものである。このポリエステルの難染性は内部構造の ち密なために染料の繊維内部への拡散が悪いことに起因するので易染性の手段としてなんらかの方法で繊維の内部構造を緩和する方法が必要である。

その例として、かさ高な化合物の共重合とか、可塑性効果を有する化合物のブレンドとか、エーテル結合のごとき分散染料に対して親和性の高い基を導入する (第3

(第3表a) 分散染料以外の染料で染色可能な改質ポリエステル例

改 質 方 法	染料	特許番号	出 願 人
$2 \sim 5 \text{ mol } \%$	塩基性	特公 昭 34-10497	Du Pont
塩基性	G. Patent 1232348	I C I
酸性	G. Patent 1063317	I C I
酸性	U.S. Patent 3065207	Du Pont

(第3表b) 分散染料易染性ポリエステル

改 質 方 法	特 許 番 号	出 願 人
テトラ アルキル シクロブタン-1, 3-ジオールを共重合環を含有するビニル重合性 (スチレン, ビニルトルエン, ジクロルスチレン) を5~70 wt % ブレンド シクロプロパンジカルボン酸を共重合	Brit. Patent. 962913 特公 昭 42-13738	E K 倉 レ
" 42-13625	東洋紡
" 42-16073	三菱レ
" 42-17512	東洋紡
" 42-17512	東洋紡

表b) 方法が提案されわが国でも、イソフタル酸、Pオキシ安息香酸、メトキシポリエチレングリコールとペンタエリスリトールを共重合したポリエステルをそれぞれ東洋紡、日本レーヨン、倉敷レーヨンが市販している。一般的に共重合による方法は軟化点や、結晶性を低下せしめるためにポリエステル繊維の熱的性質および機械的性質を劣化せしめるので、おのずからその用途に制約を受けることになるので、繊維性能の低下の少ない改良法の開発が望まれる。

他方、ポリエステル繊維の染色性に対する要求として色調の鮮明化が挙げられるが、その手段としてポリエステル繊維の塩基性染料、および酸性染料に対する易染性が大きな研究課題となっている。

b. 塩基性染料易染性

塩基性染料易染性ポリエステルとしては、前述の Du Pont の T-64 がその代表的なものであるが、これは2-5ジカルボメトキシベンゼンスルホン酸の金属塩を共重合したものといわれている。これは共重合による結晶性の低下のために分散染料に対する染着性も向上する。

またスルホン酸金属塩をブレンドする方法や、他の成分、たとえばポリエチレングリコールのごときものを共重合せしめてさらにその効果を大にせしめたり、またあらかじめ不飽和二重結合を共重合し、繊維化後酸性亜硫酸ソーダで処理するなど(第3表c)の提案がなされている。

塩基性染料に対する親和性のある極性基としてこのスルホン酸の金属塩以外にフェノール性水酸基、カルボン酸、ホスフィン酸の金属塩を挙げることができるが、いずれもスルホン酸ほどの効果を有しているように思われない。

c. 酸性染料易染性

酸性染料に対する親和性のある基として、ビス(P-カルボキシベンジル)メチルアミンのごとき第3級アミンの共重合が挙げられるが、これら窒素化合物は熱的にきわめて不安定であるため、これを安定な形で繊維中に導入するために種々の方法が検討されている。

たとえば、3級アミンとジカルボン酸からポリアミドをつくり、これをポリエステルに溶融混合する方法とか、他の成分の共重合により、たとえば、スルホン酸金属塩やポリエチレングリコールを併用する方法とか、繊維化後加工によりアミン基を導入する方法とか、きわめて興味ある方法が提案(第3表d)されているが、アミノ化合物が熱的に不安定であること、その価格が高価であるなどによりいまだに商品化に至ったものはないようである。

d. 原着テトロン

ポリエステル繊維の難染性を解決する他の手段として顔料、染料をポリエステルに混和せしめる原着繊維が報告されている。特に黒色に対する研究は盛んで、Du Pont, I C I など各社で生産されている。他の色相についても赤、緑、青などの原着繊維が提案されている(第3表e) 重合糸工程の汚染など作業上で問題点を

(第3表c) 塩基性染料易染性ポリエステル

改 質 方 法	特 許 番 号	出 願 人
HOOC COOH を2~5 mol % 共重合	特公 昭 34-10 497	Du Pont
HOOC COOH を共重合	G. Patent. 1 232 348	I C I
$\text{O}(\text{C}_n\text{H}_{2n})\text{O}$ を共重合	特公 昭 39-23 096	U C C
CH_3COO COOCH_3 とメトキンポリエチレン グリコールを共重合	" 39-14 838	Monsanto
CH_3COO COOCH_3 を共重合	Belg. Patent 651 201	Rhodiaceta
$(\text{ONa})_n$ ポリエステルに Zn によって連続されたジカルボン酸を共重合	Brit. Patent. 992 355 特公 昭 42-13 035	Rhodiaceta
サルトン類をブレンドし塩基性染料に対する親和性およびビリング防止 ズルホハライドを含みエステル形成能を持たない化合物をブレンド PET中にフェノール類とホルムアルデヒドの反応物をブレンドして染色 色性改良 (フェノール類中にズルホン化物を用いるとイオン染料易染性 となる) (メタ)アクリル酸エステルの重合物をブレンドして塩基性易染	特 公 昭 39-14 842 " 42-6 199 " 39-13 243	東 レ 東 レ 倉 レ
A B $\text{A}=\text{B}=\text{CO}, \text{NH}$ をもつポリアミドをポリエステルに ブレンド SO_3Me $\text{R}'\text{R}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2\text{Ba}$ をブレンド	Belg. Patent. 642 071 Canad. Patent 760 506	Rhodiaceta U C C
芳香族以外の $\text{C}=\text{C}$ 不飽和結合を有する化合物をブレンドし NaHSO_3 で後処理	特 公 昭 42-14 473	倉 レ

(第3表d) 酸性染料易染性ポリエステル

改 質 方 法	特 許 番 号	出 願 人
HOOC COOH 共重合 0.5~10 mol % スルホン酸金属塩基を含む基と少量のN基を共重合	U. S. Patent 3 065 207 F. Patent 1 441 280	Du Pont I C I
$\text{Ph}-\text{C}-\text{N}(\text{R})=\text{C}-\text{Ph}$ をブレンド 0.8 wt % の N Content になるように3級アミンを紡糸直前にブレンド PETにPEGを共重合後アミンまたはイミダゾールをブレンド PETにポリアミドとPEGをブレンド H_2NHC CH_2NH_2 とジカルボン酸とのポ リアミドをPETにブレンド	G. Patent 1 063 317 Belg. Patent 664 225 Neth. Patent 6 608 067 " 6 608 121 特 公 昭 42-13 545	I C I I C I I C I I C I 帝 人
PETをビニール ピリジンで後処理 ポリエステル未延伸糸を $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{NH}_2$ で後処理 PETを trichloroacetic acid のエステルで後処理後アミンの反応物を 入れる	Brit. Patent 1 024 618 Brit. Patent 104 101 F. Patent 653 418	I C I I C I I C I

(第3表e) 金属染料易染原着ポリエステル

改 質 方 法	特 許 番 号	出 願 人
ポリエステルに Ni, Co, Cr の脂肪酸塩を紡糸前に添加して金属染料易染性	U. S. Patent 3 260 689	EK
アルキレート 化合物を添加して キレート 染料易染性	特 公 昭 42-18 822	帝 人
で緑に原着	Rus. Patent 180 277	Ufimtsev
cyclohexyl amino anthro-ckinon を添加して赤に原着	特 公 昭 42-12 523	Allid
6-carboxy-phenyl-thio phthaloyl-acridine で青に原着	Neth. Patent 6 702 846	I C I

有しているためにおのずからその種類は制約を受けている。

さらに、このような共重合、ブレンドなどを行わず、ホモポリマーから得た延伸糸を 190°C 以上で 8 ~ 40 % 収縮させその後再び 3 % 以上の伸張を与えて熱収縮の少ない易染性ポリエステルを作る方法もある。

(Höchst U. S. Patent 3 107 140) このような高温熱処理により繊維の微細構造がいかに変化するかについては、Statton の詳しい研究がある。Höchst 社のトレビラWAはこのような物理的改質によるものであると考えられる。

3.2 抗ピル

染色性改良と並んでピリング防止はポリエステル繊維の最も大きい改良点として早くから研究されてきた。

ピリング発生の原因が高い強伸度にあるという考えからそれらを弱くする方向に研究が進められてきている。第5図に極限粘度と屈曲摩耗強度の関係を示す。すなわちポリマーの極限粘度を低下せしめることにより抗ピル性のよいものを得んとする方法である。第4表に各種の抗ピル技術を示しているが、低粘度ポリマーを紡糸するためのくふうが種々なされており、低熔融粘度ポリマーを添加剤を加えることにより増粘効果を期待するものが研究されている。これらは官能基による一種の分岐効果によるものと考えられる。また、低粘度ポリマーを紡糸する際の紡糸条件に関する技術、第3成分を加えることによる共重合体の抗ピル性の開発、さらに後処理法による抗ピル性付与など多彩である。

(第5図) ポリエステルに繊維の屈曲摩耗強度と原料ポリマーの極限粘度の間係^(註4)

これらは綿混、毛混の分野でポリエステルの用途を新たに拡大するものとして期待されている。

3.3 風合いの改良

合成繊維、特に熔融紡糸によって得られた繊維は、断面が円形で表面はなめらかであり、縦方向には非常に均一である。このような完全さ、均一さは一面、紡糸、延伸技術の進歩を示すものであるが一方では合成繊維特有の蟬状感、風合いの悪さを呈する一つの原因となっている。この欠点を改良するために、加工分野ではウーリー加工などが行なわれ、この分野での技術の進歩は近年著しいものがあるが、合成繊維メーカーの側でも合成繊維の表面形態、断面形状、巻縮、あるいは長さ方向の太さの変化なども天然繊維のそれに近づけて風合いを改良し

(第4表) ポリエステル繊維抗ビル化技術例

技 術	内 容	出 願 人	特 許 番 号
低重合度PET の増粘	硼酸誘導体の添加	Du Pont	特 公 昭 36-6 190
	$(X_2O)_m (SiO_2)_n$ の添加	Du Pont	" 37-12 150
	Na, Li, K, Mg, Ca のP化合物	Onderzoe kings	" 37-15 950
低重合度PET 紡糸上のくふう	ノズル直下で送風冷却	Du Pont	特 公 昭 38-7 511
	$\{0.50(\gamma)-0.05\} \pm 0.02$ 孔径のノズルを用いて紡糸	東 〓	" 38-24 932
	PETに0.01~5wt%のBHET, DMT, T A, I Aを添加して紡糸し $(\gamma)0.2 \sim 0.5$ の糸を作る	Hoechst	Brit. Patent 986 619
	XまたはY型のノズルを用いて紡糸	Inventa	特公 昭 38-20 747
後処理法による 抗ビル性付与	PET糸をアルカリ金属メタノールに浸して180~240°Cで処理する	Hoechst	G. Patent 1 166 141
	PET糸を膨潤剤 例 α -メチルナフタリンで200°C以上で処理する	Hoechst	特 公 昭 39-9 805
	巻縮液の座屈点へのアルカリ処理	I C I	Brit. Patent 922 406
	スチームまたはアンモニア処理(織物)	I C I	Brit. Patent 840 796
抗ビル性ポリマー	オキソ安息香酸の共重合	Inventa	特公 昭 38-20 747
	$MO_3S \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} CH_2 \text{---} Si \text{---} (OH)_3$	Hoechst	" 41-9 811
	分岐, 結晶延伸	帝 人	Brit. Patent 1 050 393

ようとする努力がなされている。たとえばプロデューサー テクスチャード ヤーン (Producer Textured Yarn) と呼ばれる巻縮加工糸の開発がそれであり, Du Pont 社の T-82, Celanese 社の フォートル T-730, I C I 社の T-500 などが市販されている。プロデューサー テクスチャード ヤーンは主として合成繊維の紡糸, 延伸工程で巻縮を付与するものであり, その主な技術を第5表に示す。

これらの技術により得た, プロデューサー テクスチャード ヤーンの巻縮は 普通の加工工程で与えられる巻縮よりも, 均一性および巻縮の強さの点で問題があるため, いまだに伸び悩みの状態にあり, 今後この点の改良が期待される。

複合繊維も一種のプロデューサー テクスチャード ヤーンであるが, これは近年著しい発展を遂げ, 国内外を問わず多数の製品が市販されるに至っている。しかしポリエステル複合繊維は現在のところあまり多く市販されていないが, 前記のプロデューサー テクスチャード ヤーンに比し, 巻縮性においてすぐれているため今後の分野である。第6表にポリエステル複合繊維についての発展が期待されるいくつかの例を示す。

さらに各種の異形断面糸, 中空糸の開発もさかに行

(第5表) プロデューサー テクスチャード ヤーン製造技術

技 術	内 容	文 献
紡糸時の不均一冷却	吐出糸条の片側のみを液体で非対称的に急冷し延伸後熱収縮させて巻縮を発生	2)
	口金直下で冷風を糸条の片側に吹き付けて不均一冷却を行ない延伸後巻縮を発生	3)
	口金からポリマーを高温で吐出し糸断面方向に冷却速度の差を生ぜしめ異方性を付与	4)
延伸時の不均一加熱	細い加熱ピンを用いて特殊な条件下で延伸し巻縮を付与	5)
	糸条の片側を加熱し片側を冷却しつつ延伸し巻縮を付与	6)
延伸中の糸条に巻縮加工	延伸中に仮り燃りを付与	7)
	延伸中の糸条に嚙合ギヤーで巻縮を付与	8)
	延伸中の糸条をせまい表面に擦過させて巻縮を付与	9)
	延伸中の糸条をせまい表面に擦過させて巻縮を付与	10)
延伸工程のうちに巻縮工程を直結	延伸後の糸条をせまい加熱体表面に擦過させて巻縮を付与	11)
	延伸後の糸条に加熱流体を吹き付けてループ状巻縮を付与	12)
	延伸後の糸条に加熱流体を吹き付けてループ状巻縮を付与	13)
	延伸後の糸条をスタフィングボックスに押し込み巻縮を付与	14)
		15)

なわれており, 多数の特許が提出されている。そのうち, 特に多く製造されているのは断面形状が三角形のものであり, 絹のような風合いを与える点で注目されており Du Pont 社の代表的な特許 (特公 昭 36-20 770) がある。

(第6表) ポリエステル複合繊維例

A ポリマー	B ポリマー	出願人	特 許 番 号
PET (低含水率)	PET (高含水率)	東レ	特 公 昭 41-21 932
PET	PET (含磷酸化物)	東レ	" 42- 8 407
PET	PETまたは Polyhydroxyethylbenzoate + 5 ~ 20 mol % ポリエチレン	鐘紡	Belg. Patent. 688 549
PET	6 HLA PET-5 hydroxyisophthalate	帝人	Ne. 6 609 438
PET	PET (3官能性モノマー共重合)	東レ	特 公 昭 42-22 587

スラブ ヤーンは織物に特異な風合い、外観を与えるものであり、乱流気体中で異種の繊維をからませていわゆるデュピオニ風の スラブ ヤーンを作る方法 (Du Pont 特公 昭 38—2 827) ポリエステル未延伸糸を低温、低倍率で延伸して、未延伸部を含むスラブ ヤーンを作る方法 (F I I 特公 昭 41—6 615) などが提案されているが、それほど大きい需要はないようである。

さらに織物に かさ高性を与えるために、熱収縮性の大きいポリエステル繊維 (Du Pont 特公 昭 34—3 238, 東レ F. Patent 1 361 835) または、熱伸長性のあるポリエステル繊維 (Du Pont 特公 昭 41—12 052) など開発されている。

以上のような風合い改良の試みは、それなりに一応成功しているものもあるが、まだまだ未解決の問題が多く残されており今後とも絹よう、あるいは羊毛のような風合いを目標に研究が続けられていくであろう。

3.4 帯電防止、汚れ防止

帯電防止についても風合いと同じく、合成繊維共通の問題であるが、試みとしては、共重合ブレンド、あるいは表面加工などにより吸湿性を与えて帯電防止能を向上させようとする試みが行なわれている。

帯電防止と汚れ防止とはその目的から一応区別して考えるべきである。近年数種の防汚加工法が開発されているが、海外の防汚加工法について第7表 a および b に示

(第7表 a) 海外のポリエステル製品の防汚加工法^(注5)

加 工 法	開発メーカー	備 考
Permalose-T	I. C. I.	テリレンおよび混紡品対象
Cirrasol-PT	Celanese	Permalose の技術導入 加工品商標 "Fibrite"
V I S A	D M	電子線使用 Magnolia 工場加工
Come Clean	Burlington	Klopman Division で シャツ地加工

(第7表 b) 帯電防止、防汚加工ポリエステル

改 質 方 法	特許番号	出 願 人
ジフェニル エーテルのホスホン酸アルキルエステルをブレンド 帯電防止	42-8 406	東 レ
$O-(C_2H_4O)_n-R'$ t-butyl t-butyl n = 10~50 をブレンド	Brit. Patent 649 972	Du Pont
PET に 2 wt % 以上のポリエステルと反応しない PEG (MW 6 000 以上) をブレンド	Brit. Patent 956 833	Du Pont
ポリエステルに MW 2 000 以上の分岐 PEG と脂肪酸のエステルをブレンド	F. Patent 1 389 301	E K
ポリアルキレン グライコールと PET とのブロック共重合物で PET 成型品を処理する	F. Patent 1 401 586	I C I

す。第8、9表に帝人が開発したフレッシュ加工布についての帯電防止性および汚染性の結果を示して置く。

(第8表) フレッシュ加工ポリエステル製品の静電気防止性

テロン トリコット シャツ地

洗濯回数 (回)	摩擦帯電圧 (V) (1)	比 抵 抗 (Ω) (2)
1	- 40	1.5×10^9
5	-200	3.2×10^9
10	-400	5.8×10^9
20	-500	9.0×10^9

(1) 未加工-5 000 V ロータリー スタティック テスター

(2) 未加工 $> 10^{12} \Omega$ 比抵抗測定器
(測定条件 20°C × 65 % RH)

(第9表) フレッシュ加工ポリエステル製品の汚れ率

	テロン トリコット シャツ地 (%)	T/C ブロード (%)
未加工布	43.0	28.2
フレッシュ加工布	6.6	8.8
フレッシュ加工布 (洗濯20回後汚染)	7.7	9.7

(評価法: 帝人湿式汚染法)

$$\text{汚れ率}(\%) = \frac{R_0 - R_s}{R_0} \times 100$$

 R_0 : 汚染前の布の反射率 R_s : 汚染後の布の反射率

3.5 紡績性の改良

ポリエステル繊維と綿との混紡糸による織物はすぐれた性能を有するため広範な用途があるが、通常のポリエステル繊維の荷伸曲線は綿のそれとかなり違い、ヤング率が低く伸度が大きいため細番手の高級混紡糸を製造すると紡績工程でトラブルが発生し糸の品質も悪くなる。

(第10表) 防炎性ポリエステル

改 質 方 法	特 許 番 号	出 願 人
<p>ポリエステル中に $\text{HOR}'-\text{P}(\text{R})(\text{X})-\text{R}'\text{OH}$ を共重合</p> <p>合成樹脂に $\left[\text{R}-\text{P}(\text{O})(\text{O})-\text{O} \right]_x \text{My} \left[\text{R}-\text{P}(\text{O})(\text{O})-\text{O} \right]_x \text{My}$</p> <p>R: アルコール残基のごとき有機磷酸エステルの金属塩をブレンド</p> <p>$\text{R}-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{O})-\text{R}$ または $\text{HO}[(\text{CH}_2)_x-\text{OP}(\text{O})(\text{O})]_n(\text{CH}_2)_x\text{OH}$ の</p> <p>ごときフェニルホスホン酸ジアルキル エステルを共重合</p> <p>PETを四塩化エタン thio halogeno-acetic acid の存在下で塩素化 (後処理)</p> <p>PETに 10~20% の Sb_2O_3 の 10~40% と塩素化パラフィン (ジフェニールの55~80% 塩素化) の resino 10~30% をブレンド</p> <p>ポリエステルの織物を tris-chloromethyl Phosphine Oxide 溶液に浸漬後乾燥</p>	<p>G. Patent 1 194 579</p> <p>特 公 昭 42- 9 006</p> <p>" 36-20 771</p> <p>F. Patent 1 428 151</p> <p>U. S. Patent 333 970</p> <p>F. Patent 1 470 187</p>	<p>Kalk</p> <p>日本化学</p> <p>大日本インク</p> <p>EK</p> <p>Dead manuf.</p> <p>Hoechst</p>

ポリエステル繊維の荷伸曲線を綿のそれに近づけて高ヤング率, 低伸度にするとこれらのトラブルが少なくなる. Du Pont 社の T-35, 帝人の T-61 などはこのような紡績性の改良, 品質の向上を目的とした高ヤング率低伸度タイプのポリエステル繊維である.

荷伸曲線を綿に近づけ, 高ヤング率, 低伸度のポリエステル繊維を得るには, 高倍率延伸の後で張力下^{16,17)}に熱固定を行なう方法が提案されている.

また, 繊維の表面状態を粗にして, 摩擦係数を低下させ紡績性を向上させようとする試みもある.^{18,19)}

3.6 防炎性, 接着性, 耐菌性の改良

最近ポリエステル繊維の室内装飾品としての進出はめざましいものがあるが, それに伴って必然的ポリエステルに対して防炎性が要求されている. これらを改善する目的で第10表に示すごとく 燐化合物の導入やハロゲン化合物の導入, 防炎性物質で繊維表面を処理する方法などが行なわれているが, いまだ実用化されたものは見当たらない.

また, 耐菌性²⁰⁾ポリエステルについてもいくつかの特許が提出されている. また第11表に示すごとく ポリエステルとゴムとの接着性を改良するために各種の処理方法および接着剤の研究が行なわれており, ゴムとの接着性を改良したポリエステル繊維はすでに一部市販されている.

(第11表) ポリエステルとゴムの接着技術例

接 着 剤 主 成 分	特 許 例
エポキシ化合物	U. S. Patent 2 903 398 (Shell)
" "	特 公 昭 39-10 514 (G.Y.)
" "	" 42-19 921
" "	" (Glanzstoff)
" "	" 42-19 922 (")
フリーイソシアネート	Brit. Patent 816 640 (I. C. I.)
ブロックイソシアネート	U. S. Patent 2 994 671 (Du Pont)
" "	Belg. Patent 623 306 (G.Y.)
" "	特 公 昭 41-5 261 (帝人)
イミン化合物	D. Patent 612 198 (Onder.)
PVC-トリシアヌレート	U. S. Patent 3 051 594 (C. I. L.)

3.7 強力, 耐疲労性の改良

ポリエステル繊維は, 産業用繊維としての多くの好ましい性質を持っており, 価格が安くなるにつれてますますこの分野での需要が増大するものと考えられる. 特に代表的なものにタイヤ・コードがあり, 強力, 耐疲労性を向上させるために高重合度のポリエステルを特別な条件下で紡糸して分子配向の低い未延伸糸を作り, これを高倍率で延伸する方法がとられる.²¹⁾ また, 耐熱性, 耐疲労性を高めるためには末端カルボキシル基の少ない (15 当量/100 万 g ポリマー以下) エーテル結合も少ない (3

％以下) 高重合度ポリマーを使用する必要があるとされている。²²⁾

産業用繊維は一般にデニールが大きく、しかも高粘度のポリマーを紡糸して高倍率で延伸するものであるから、紡糸、延伸設備にも特殊な設計が必要であり、種々の検討が行なわれているのが現状である。第6図にポリエステル繊維のタイヤコード分野での伸長予想図を参考までに示して置く。

(第6図) アメリカにおける繊維別タイヤコードの見通し (単位百万 lb)

4. 工程の合理化

ポリエステル繊維を生産していくための生産技術の合理化は生産性の向上、コストの低減、品質の均一化をはかる上できわめて重要な問題である。ここでは最近特に注目を集めている問題について簡単に説明する。

4.1 紡糸直延伸

紡糸機と延伸機とを直結して連続的に延伸を行なうもので設備据付面積が大幅に縮小されるばかりでなく、紡出されてから延伸されるまでの時間が短いため未延伸糸の構造変化がほとんどなく、均一な品質の延伸糸を得ることができるという利点がある。またこの工程を重合工程に直結することによって、全製造工程を連続化することもできる。

紡糸直延伸法はかなり古くから特許などにあらわれているが、実際にポリエステル繊維の生産に使用されている例は少ないと見られている。

このようにポリエステルの紡糸直延伸の実用化が遅れたのは、つぎのような理由によるものである。すなわち一般にポリエステルの紡糸速度は500~1000 m/minであり、これを4倍前後に延伸すると延伸巻取速度が2000~4000 m/minもの高速に達する。このような高速でポリエステル繊維を延伸すると従来の技術では満足な延伸が行なえず、しかも高速ワインダーについてもいくつかの困難な問題が残されていたからである。し

かしながら今後ポリエステル繊維の紡糸直延伸の技術は、設備面の検討と相まって一段と進歩するであろう。

4.2 高配向紡糸

つぎに延伸工程を省略し、紡糸工程のみで高度に配向した実用に供しうる繊維をつくらうとする試みが古くからいくつかなされている。第12表にその主なものを示す。

(第12表) 高配向紡糸技術

技 術	内 容	文献
高速紡糸	3 000~5 200 yd/min で紡糸して配向させる	25)
	5 200 yd/min 以上で紡糸して配向させる	36)
加熱液体浴中を通過させて配向付与	吐出後巻き取るまでの間に加熱液体浴中を通過させ糸条に抗張力を与えて配向させる	37) 38)
加熱筒紡糸	上部がMP-10~80°C 下部が100°C 以下の紡糸筒中で紡糸し配向された糸条を得る	39)
固体と接触させて配向付与	口金と巻取装置との間にピンロールなどを設け張力を与えて配向させる	40)
	吐出糸条がT _g 以上の点で冷却ピンに摺接させて配向させる	41)
そ の 他	低温高ドラフトで紡糸し配向を与える	26)

これらの方法は糸条形成、分子配向の面で学術的にも技術的にも非常に面白い問題が含まれているが、Sauer,²⁷⁾ Griehl,²⁸⁾ Ziabicki²⁹⁾ によっても種々論ぜられており、今後の検討課題と思われる。

高速紡糸については高速巻取機の設備上の問題が解決されればきわめて有力な生産技術としてクローズアップされてくるであろう。

4.3 機械化、自動化

近年、労働力がますます逼迫し従来人手に頼っていた工程を機械化、自動化し、労働力の節減をはかる必要にせまられてきつつある。幸いにして、設備および計測制御技術の著しい進歩もあって、このような要求にこたえるいくつかの提案がなされている。

たとえば紡糸機へのパック脱着の機械化、³⁰⁾ 紡糸機から延伸機への未延伸糸運搬の機械化、^{31~33)} 自動化、延伸中の糸条の断糸を自動的に検出するもの^{34,35)} などがある。

このような生産工程の機械化、合理化は今後ますます

進歩し、労働力不足に対処するとともに、コストの低減、品質の均一化を達成することとなるう。

5. む す び

以上、重合、改質および改良を中心にその方向と技術的問題点について述べたが、今後新しい繊維が出てくるまで、ポリエステル繊維の品質の向上、改質の要求はますます強くなるとともに、コストダウンの要請も大きくなっていくものと思われる。これにこたえるためには、重合技術と紡糸延伸技術の改良が必要であり、製造条件と生産される繊維構造と物性の関連もより定量的に明らかにされる必要がある。また生産性を向上するため、工程連続化、自動化、重合速度増大、紡糸延伸速度増大などの生産技術の確立がますます必要となる。かくして、用途別に最も適した性能のポリエステル繊維を、より高い生産性で製造する技術を真剣に開発すべき時期にきているものと思われる。

文 献

- 1) W. O. Statton; J. Polymer Sci., **41**, 143 (1959)
- 2) 特公 昭 33—2 310 (I C I)
- 3) U. S. Patent 3 061 874 (Du Pont)
- 4) 特公 昭 41—21 572 (帝人)
- 5) 特公 昭 42—11 700 (I C I)
- 6) Brit. Patent 911 509 (British Nylon Spinners)
- 7) 特公 昭 37—3 910 (I C I)
- 8) 特公 昭 39—10 688 (British Nylon Spinners)
- 9) 特公 昭 42—1 768 (British Nylon Spinners)
- 10) 特公 昭 36—5 164 (Hoechst)
- 11) 特公 昭 39—26 147 (東レ)
- 12) U. S. Patent 3 224 068 (I C I)
- 13) 特公 昭 37—11 273 (Chemstrand)

- 14) 特公 昭 41—22 325 (東レ)
 - 15) U. S. Patent 234 626 (Monsanto)
 - 16) 特公 昭 37—5 820 (帝人)
 - 17) 特公 昭 39—14 021 (東レ)
 - 18) 特公 昭 40—3 291 (Du Pont)
 - 19) 特公 昭 42—20 850 (東レ)
 - 20) 特公 昭 36—3 107 (パーマケム アジア)
 - 21) 特公 昭 41—7 892 (Du Pont)
 - 22) 特公 昭 37—5 821 (Du Pont)
 - 23) Brit. Patent 874 652 (I C I)
 - 24) 特公 昭 37—1 175 (Du Pont)
 - 25) 特公 昭 31—6 768 (Du Pont)
 - 26) 特公 昭 42—21 297 (帝人)
 - 27) Faserforschung und Textiltechnik, **7**, (1956) Heft 10, 12
 - 28) ibid **8**, (1957) Heft 11
 - 29) ibid **9**, (1958) Heft 6
 - 30) 特公 昭 42—9 490 (東レ)
 - 31) 特公 昭 40—26 858 (東洋紡)
 - 32) 特公 昭 41—18 889 (大和紡)
 - 33) 特公 昭 42—19 491 (東レ)
 - 34) 特公 昭 41—4 297 (東レ)
 - 35) 特公 昭 42—8 415 (Maschinenfabrik Rieter AG)
 - 36) U.S. Patent 2—604, 607 (Du Pont)
 - 37) 特公 昭 35—2 721 (I C I)
 - 38) 特公 昭 38—2 016 (Du Pont)
 - 39) 特公 昭 35—13 156 (Inventa)
 - 40) 特公 昭 37—7 903 (東レ)
 - 41) 特公 昭 42—11 685 (東レ)
- 注 1) Chemiefasern; 1966-8, p 753
 注 2) 小田, 村橋, 井本編; 有機合成における単位反応操作 (下) p 556 (1960)
 注 3) 特公 昭 34—8 843 Du Pont
 注 4) P. T. Barrett; Amer. Dyest. Rep., **54**, p 147 (1965-3-1)
 注 5) D. A. Carrett, P. M. Hartley; J. Soc. Dyers Col., **82** (No. 7) 252 (1966)

▶ 会 費 ・ 購 読 料 な の 納 入 に つ い て ◀

■ 会 費 に つ い て

昭和43年度上半期(昭和43年4月～43年9月)の会費のご請求をいたしました。
 会費は前納願うことになっておりますので未納の方はご納入のほどお願いいたします。

■ 送 金 方 法

- i) 請求書に同封の払込用紙(郵便局・銀行)をご利用なさるのがもっとも便利です。
 その他現金など(小切手・為替)の場合は、ご面倒でも書留にてお送り下さい。
- ii) 送金の場合 氏名、勤務先、担当業務、送金の

明細を明記して下さい。

特に正会員は会員の登録が個人となっておりますので会社からお払い込みの場合は必ず個人名を明記願います。

	1 か 年	半 か 年
正 会 員 費	2 400 円	1 200 円
学 生 会 員 費	1 200 円	600 円
海外資料研究部会費(A)	6 000 円	3 000 円
〃 (B)	3 000 円	1 500 円