ポリオレフィン系繊維の染色

ポリプロピレン繊維を中心として

田 中 隆 吉*・寺 村 一 広*

Dyeing of Polyolefine Fibers

Ryukichi TANAKA Kazuhiro TERAMURA

緒 言

ポリプロピレン繊維は「革命的な合成繊維」とか「最後の合成繊維」「夢の繊維」とかいう見出しで新聞紙上その他に賑かに採り上げられ、またその程度の差異はあるにしても化学繊維関係の会社でこの繊維に対して全く無関心なところはまずあるまい。

ポリプロピレン繊維がこのように注目される理由についてはいろいろ論ぜられているが、原料が石油化学の一製品で安価に得られ、したがって繊維もやすくでき、比重が現在のどの繊維よりも小さくて織物単位面積当りの価格が低廉であって、しかも繊維の性質が優秀であるなどの点に要約される。

経済的な面のことは筆者にはよく判らないが、とにかく従来のものとちがった特徴をそなえた繊維であることは首肯できる。

しかしその反面ポリプロピレン繊維の欠点として、摩擦に弱いとか、耐光性が悪いとかいわれ、さらにその染色に多大の困難があるであろうことは、その化学構造から見ても容易に察知することができる。

ポリプロピレン繊維を工業用繊維材料としての用途にあてる場合は別として、衣料用繊維としては染色の問題を切り離して考えることはできないから、この繊維の将来のためにその染色は早急に解決しなければならない重要な命題である。

新しい繊維が出現して、その繊維がその当時の染色常識で染色できないために伸びやんで、いろいろ苦心し

た経験をわれわれはアセテート繊維の場合に十分持ちあわせている。すなわちアセテート用分散染料が提供されて、一応衣料繊維としてアセテートが市場に出るための難点解決のために約8年間の絶えざる努力が続けられたものである。

その後ナイロンをはじめ各種の合成繊維が次々に登場したが、これらの繊維については個別的には種々不十分な点があり、染色技術的な新しい研究もおいおい追加されたが、とにかくアセテートの染色で経験した事実を基礎にして、これを採用することによって大体の解決を得たものである。

しかしポリプロピレン繊維の出現にあたって、従来の疎水性繊維に対する染色概念では解決できない難関に、われわれは直面したわけである。

すなわちポリプロピレン繊維はきわめて疎水性で、しかも高度の結晶性であるため、さらに既存繊維とことなり染料と結合しうる官能基をまったく有しないため、その染色を克服するには幾多の研究努力を傾注しなければならない。

ここに現在までに見られる、あるいは将来とも続けられるであろうと思われる染色性の改良方法を大別すると

- i. ポリマー自体の改質
- ii. 化学処理による染色性の付与
- iii. 原液染め
- iv. 染色方法の改良
- v. ポリプロピレン用染料の合成

などの分野がある。

以下に現在までに発表されているポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン系繊維の染色に関する

* 京都工芸繊維大学工芸学部（京都市左京区松ヶ崎御所海道町）

研究を

- I. 混合紡糸
- II. グラフト重合
- III. 酸化
- IV. 塩素化
- V. 硫酸, クロルスルホン酸処理
- VI. 染色法
- VII. 染料

の項目に大別して, それらの大要を紹介してご参考に使いたいと思う。

I. 混合紡糸

ポリオレフィンを溶融紡糸する場合, 染色性の改善, 染料染色座席の付与などの目的において, 種々の高分子化合物の混合紡糸が試みられている。

混合紡糸用的高分子化合物としては, 適当な分子量をもち, 水に不溶性で, 溶融ポリオレフィンに可溶であるか, または均一に乳化されうるもので, その第二次転移点かポリオレフィンの融点よりも低く, さらに染料と親和性を有することが必要である。

このような目的において次のごとき高分子化合物が混合紡糸されてブレンドポリマーとされる。

ポリアミド, ポリウレタン, ポリウレア, ポリアクリルアミド, ポリアミン, ポリエステル, ポリビニルピロリドン, 未硬化エポキシ樹脂

すなわち適正な高分子化合物を混合紡糸することにより, 染色性の改善のほか, 諸種の性能を向上させることも可能であると考えられる。

以下にポリプロピレンを中心とするポリオレフィンの混合紡糸に関する諸例を記載する。

1. 酸アミド結合を有する樹脂をポリプロピレンに 5~20% 加えて混合紡糸することにより, 酸性染料で染色できる。

これら樹脂としては, ポリアミド, ポリウレタン, ポリ尿素系樹脂が使用される¹⁾。

〔例〕 ϵ -aminocaproic acid を 210~20°C に加熱して得られる樹脂 10 部を, 結晶性ポリプロピレン (極限粘度 2.5) 90 部に加えて, 250°C にて溶融し 0.2 mm hole に紡糸する。得られた繊維を 135°C で 5 倍延伸することにより, 酸性染料で染まる。

2. ポリエチレン, ポリプロピレン, ポリエステルのような溶融紡糸繊維は, アクリル酸, マレイン酸, フマル酸のような, モノオレフィン性カルボン酸の *N*-置換アミドと混合紡糸することにより, 酸性染料および分散染料で染色できる²⁾。

〔例〕 Cellulose acetate 10 g をアセトン 200 cc に溶解し, この中へ *N*-methyl methacrylamide 20 g, methacrylamide 20 g, allyl acrylate 2 g およびベンゾイルパーオキシド 1 g を加え, 50~5°C にて 18 hr かきまぜると, 粒度 3 μ のポリアミド懸濁液が得られる。このものをたとえばポリエチレンテレフタレートと混合してからアセトンを蒸発させ, 溶融紡糸すると, 羊毛用酸性染料およびアセテート用分散染料で容易に染色される。

3. ポリプロピレンの紡糸前に次のような樹脂を 0.1~20% 加えることにより, 酸性染料および分散染料で染色され, しかも光安定性が改善される³⁾。

樹脂としては次のようなものがあげられる。

- i. ポリアルキレンイミン, またはその各種誘導体
- ii. ポリエステル
- iii. ポリアミド, エポキシ樹脂, ポリアルキレンイミンの二種類またはそれ以上の混合物

〔例〕 エチレンイミンを塩酸の存在下 80°C にて 5 hr 重合させて得られるポリエチレンイミン 30 g を, 結晶性ポリプロピレン (固有粘度 1.13) 1,970 g に混じ, 240°C にて溶融紡糸すると, 強度 4 g/denier, 伸度 30% の繊維が得られ, このものは酸性染料でよく染色される。

〔例〕 Epichlorhydrine と 4,4'-dihydroxydiphenyl dimethylmethane とから得られる分子量 900 のエポキシ樹脂 100 g を, モノエタノールアミンと溶融状態で 20 min 処理し, 低分子量のポリエチレンイミン 100 g を加えて溶融かくはんする。

生成物を冷却後粉碎し, その 200 g を結晶性ポリプロピレン 1,800 g に加えて混合紡糸する。

4. ポリプロピレンを未硬化のエポキシ樹脂と混合紡糸することにより, その染色性が改良され, 各種染料で染色される。なお紡糸後, 繊維をエポキシ樹脂の硬化剤とくにポリアミンで処理すると良い⁴⁾。

〔例〕 結晶性ポリプロピレン 90 部に対し, epichlorhydrine と bis-phenol より得られるエポキシ樹脂 10 部を使用し, 250°C で溶融して 0.3 mm hole で紡糸する。繊維を 5 倍延伸すると各種染料で良く染色される。とくに繊維をさらにヘキサメチレンジアミン水溶液で, 50°C にて 2 hr 処理したものの染色性はすぐれている。

5. ビニルラクタムのポリマーを, ポリアクリロニトリル, ポリプロピレン, ナイロン 6.6 に加えることにより, 染色性が向上し, 直接染料, 酸性染料および分散染料で染色できる⁵⁾。

〔例〕 ビニルカプロラクタム 4.0 g, メチレンビスアクリルアミド 4 g, $K_2S_2O_8$ 0.05 g を水中に加えて全容

を 100 cc となし、かきまぜずに 50°C にて 16 hr 重合させると、メチレンビスアクリルアミド 69.6% を含有する共重合体 5 g が得られる。この共重合体をポリアクリロニトリルの乾燥繊維あたり 10% 混合すると上記染料でよく染色される。

ナイロン 6,6, ポリプロピレンもこの共重合体で処理することにより染色性が改良される。

その他同様の目的の共重合体が記載されている。

6. その他ポリエステル⁶⁾, ポリビニルピロリドン⁷⁾などがポリプロピレンと混合紡糸され、染色性が改良される。

II. グラフト重合

アクリル系繊維において見られるような、他の第二成分と共重合することによって染色性を改良する方法は、ポリオレフィン系繊維についてはまだ公表されておらず、主としてグラフト重合による方法が多数述べられている。

すなわちポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン系繊維に他のモノマーをグラフト重合することにより、その染色性ならびに繊維性能を改質しようとするものである。

なおグラフト重合に際しては

1. 化学的方法 (酸素, ラジカルソースの使用)
2. 放射線照射

などの手段がとられ、ポリマーチェーン上にフリーラジカルを生成させて、これに染料と親和性を有する官能基を含む他のモノマーをグラフトさせるものである。

1. 化学的方法 ポリオレフィンに対してグラフト重合を行うためには酸素の作用、またはベンゾイルパーオキシドのような触媒の作用が必要である。

ポリプロピレンは第三級の炭素をもっているから、この炭素は酸化して過酸化物を与えやすく、したがってグラフト重合の核をつくりやすい。

たとえばポリプロピレンの繊維またはフィルムを、60~120°C にて酸素(または酸素含有気体)1~10 atm で処理すると、表面および内部までヒドロパーオキシ化され、パーオキシ化物の O 含量は表面にて 0.01~0.05 g/in² といわれている⁸⁾。ここに生成した α-オレフィンポリマー中のヒドロパーオキシド基は重合開始剤の作用を有し⁹⁾, ビニルモノマーとグラフト重合することができる。また還元してジイソシアナートで架橋することもある。

たとえばポリプロピレンに対して、

スチレン, アクリル酸メチル, メタクリル酸メチル, 酢酸ビニル

などのグラフトポリマーが研究されている。

さらに染色の座席を付与する意味において、酸性基ならびに塩素性基を有するモノマー、あるいは加水分解などの反応で染料親和性基に変えうるモノマーのグラフト重合が試みられており、それらモノマーとしては、

クロル酢酸ビニル (ヘキサメチレンジアミン後処理), ビニルピリジン, ビニルピペリジン, ビニルキノリン, ビニルピラゾリン, ビニルカルバゾール, ビニルピロリドン, アクリル酸, スチレン-無水マレイン酸混合物

などである。

しかしポリプロピレン, ポリブテンに対して塩化ビニルをグラフト重合することは困難であるといわれている¹⁰⁾。

なおポリマーヒドロパーオキシドによるグラフト重合においては、連鎖移動および不均斉化反応によってグラフトポリマーの架橋は妨げられる¹¹⁾。

以下にポリプロピレンに対するグラフト重合の諸例を記載する。

1. ポリプロピレンをヒドロパーオキシ化し、50~80°C にてメタクリル酸メチル, アクリル酸メチルなどとグラフト重合すると、染料に対する親和性が向上する¹²⁾。

〔例〕アイソタクティックポリプロピレンフィルム (厚さ 0.16 mm) を、

i. ステンレス スチール製オートクレーブ中にて、70°C に昇温し、3 atm の空気を入れて 5~7 hr 反応させる。生成物の O 含量は 0.026~0.044 g/in², 機械的性質は不変である。

ii. ガラス管中にて O : N = 10% : 90% 混合物で 24 hr 反応させると、O 含量 0.017 g/in² の生成物が得られる。

この処理フィルムを、メタクリル酸メチルに 70°C にて 4 hr 浸漬し、メタノールで洗い、乾燥する。

2. ポリプロピレンのグラフト重合において、モノマー混合物を使用する改良法で、酢酸ビニルまたはクロル酢酸ビニルとアクリロニトリルの混合物を使用して行う。この場合グラフトポリマーの量は共存アクリロニトリルの量によって影響をうける。なおクロル酢酸ビニルとアクリロニトリル混合物によってグラフト重合を行ったポリプロピレン繊維を次いでヘキサメチレンジアミンで処理すると、湿潤性、染色性が改良され、Fast Red A, Bright Green 50, Bright Follon Violet S4B のような酸性染料でよく染色される¹³⁾。

〔例〕ポリプロピレン糸を空気中で 85°C にて 14 hr

ヒドロパーオキシ化して、O 含量 0.25 wt % (0.018 g/in²) とする。

この糸をアクリロニトリルとクロル酢酸ビニルの混合物を含む試管に入れ、アセトン・ドライアイス混合物で冷却し、0.5 mm の減圧にて封じ、75°C にて 15 hr 加熱してから封管をあける。メタノールで洗って未反応モノマーを除去し、次いでアセトンと煮沸、ジメチルホルムアミドで 100°C にて洗浄して、グラフトされていないポリマーを除く。グラフトポリマーの量は混合物中のアクリロニトリルの量が増加するとともに増える。

糸を次いでアミンたとえば 10% ヘキサメチレンジアミン溶液で、100°C にて 30 min 処理し、熱水洗浄する。塩基性基の生成することにより、酸性染料で染色できる。

3. 塩基性基を含有するビニルモノマー、たとえばビニルピリジン、ピペリジン、キノリン、ピラゾリン、カルバゾール、ピロリドンなどをポリプロピレンにグラフト重合することにより、糸の機械的性質を害することなく、酸性染料でよく染色されるようになる¹⁴⁾。

なおこれらビニルモノマーは気相または液相にてグラフト重合され、このさいアクリロニトリルやアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルを共存させてもよい。

〔例〕 結晶性ポリプロピレン糸をパーオキシ化して O 含量 0.3% とし、9 mm の容器中に suspend して 80~85°C に加温する。4-ビニルピリジン蒸気を飽和させ、2.5 hr 後糸をアセトン・ベンゼン混液で洗浄し、乾燥する。グラフトされたビニルピリジンの量は 10.6% で、酸性染料でよく染色される。

4-ビニルピリジンのほか、2-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-ビニル-5-エチルピリジン、2-ビニルキノリン、ビニルピロリジン、N-ビニルカルバゾールなどが使用されている。

4. ポリプロピレンを空気でパーオキシ化し、アクリル酸または無水マレイン酸・スチレン混合物（モル比 1:1）をグラフト重合することにより、塩基性染料による染色が可能となる¹⁵⁾。

5. 酸素や空気でポリプロピレン表面をパーオキシ化するかわりに、ベンゾイルパーオキシドまたはアゾビスイソブチロニトリルのような重合開始剤をうすくコーティングしておくことにより、ビニルモノマーをグラフト重合することができる¹⁶⁾。

〔例〕 ポリプロピレン繊維 20 g をベンゾイルパーオキシドの 0.6% ベンゼン溶液中に、60°C にて 20 min 浸漬する。溶剤を蒸発させ、空気を除去してから、スチレン 1,000g と 85°C にて 2 hr 処理し、ベンゼン・アセ

トン混液 (1:1) で抽出後、乾燥する。

なおアゾビスイソブチロニトリルの 0.4% ベンゼン溶液を使用し、2-メチル-5-ビニルピリジン をグラフト重合することができる。

6. ポリプロピレン、ポリエチレンの繊維やフィルムを、0.5~10% 容量のオゾンを含む酸素または空気で処理することにより、グラフト重合を行う¹⁷⁾。

ポリエチレンのグラフト重合においては、ベンゾイルパーオキシドなどの触媒を使用して溶剤中で行う方法と、水溶性過硫酸塩などを使用して水中エマルジョン系で行う方法などがある。

グラフト重合されるモノマーとしては

塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、アクリル酸メチル、酢酸ビニル

などがあげられる。

たとえばポリエチレンを芳香族炭化水素、または石油エーテル中にて、ベンゾイルパーオキシドやアゾビスイソブチロニトリルなどのラジカル源とともに、オートクレーブ中にて塩化ビニルなどとグラフト重合を行っている¹⁸⁾。

また酢酸ビニルなどのビニルエステルを常圧にて芳香族炭化水素溶剤中で、ベンゾイルパーオキシドを使用してポリエチレンにグラフト重合している¹⁹⁾。

溶剤中でグラフト重合を行うかわりに、ポリエチレン粉末を分散剤アルキルアリルスルホナートを含む水中に分散させ、水溶性過硫酸塩、クメンヒドロパーオキシド、フタルイルパーオキシドなどで活性化し、ビニルモノマーとグラフトさせる試みもある²⁰⁾。

2. 放射線 ポリオレフィン繊維に放射線照射してラジカルを作り、これに染料と親和性を有するモノマーを接触させてグラフトさせるものである。

たとえばポリプロピレンに対するアクリロニトリル、スチレン、メタクリル酸エステルのグラフトに関する研究²¹⁾がある。

またポリエチレンに対し、アクリロニトリルや酢酸ビニル²²⁾、メタクリル酸メチルやメチルビニルピリジン²³⁾、スチレンやビニルピロリドン²⁴⁾などに関する報文、ならびに特許²⁵⁾が公表されている。

III. 酸 化

ポリオレフィンを酸化して表面処理することにより、コーティング性の改良、印刷インク接着性の改善、染色性の付与などの試みが行われている。

1. ポリプロピレンをはじめ炭素数 3 個以上のオレフィンポリマーのフィルムを、CrO₃、Cr₂O₇、MnO₄、イオン

を含む硫酸中で酸化することにより、ゼラチンやビニルポリマーのようなコロイドでよく接着され、包装、写真用フィルム、magnetic tape などとして有用になる²⁶⁾。

〔例〕 CrO_3 10g を濃硫酸 100cc に溶かした溶液中にポリプロピレンフィルムを、 30°C にて 2 sec 処理する。洗浄、乾燥後次の溶液によってフィルムをコーティングする。

塩素化ポリ塩化ビニル ($\text{Cl}=62.5\%$) 20g, ポリエステル可塑剤 10g, Fe_2O_3 70g を、トルエン 80cc とメチルイソブチルケトン 20cc の混液にとかした溶液を使用する。

2. ポリエチレンを酸化剤で処理すると塩基性染料で染色できるようになる。酸化はポリエチレン粉末を高温にて硝酸で処理する²⁷⁾。

〔例〕 粉碎したポリエチレン (分子量 350,000) 100g を、 $65\% \text{HNO}_3$ 500cc 中にて、かきまぜながら 90 min 加熱する。水で HNO_3 を完全に洗浄し、乾燥する。反応主成物は KOH 7mg に相当する弱酸で、その分子量は 106,000 である。

酸化したポリエチレン 50g を、Brilliant Basic Red B 5g, 酢酸ナトリウム 6g, 水 600cc, さらに 2% 酢酸を加えた染浴に入れ、1 hr 煮沸染色する。染色物を水およびエタノールで洗うと、濃色の赤色物が得られ、酸およびアルカリに対して安定である。

3. ポリエチレンを KMnO_4 15~2 部を含む濃硫酸 85~98 部の混液中に 5~15 sec 漬け、 $48\sim 80^\circ\text{C}$ にて 10~40 sec 加温後、水洗、乾燥すると印刷性が改良されるといわれ²⁸⁾、その他オゾン処理などポリエチレンの表面処理による印刷インクの接着性の改良法が種々検討されている²⁹⁾。

なお W. Kühn³⁰⁾ はポリエチレンフィルムまたはパイプを前処理することにより、摩耗に対して安定な印刷ができることを述べ、材料の前処理法として、オゾン、 $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 、などの処理法をはじめ、ハロゲン化、電気的方法などについて総説している。

4. G. D. Cooper ら³¹⁾ はポリエチレンに対する oxygen corona およびオゾンの作用を研究し、酸化によってフィルム中にカルボニル基が生じ、corona にさらす場合はカルボン酸 60%、ケトン 40% の割合であり、オゾン酸化の場合はカルボン酸 30%、ケトン 70% の割合となることを記載している。

F. Grafmüller ら³²⁾ は低圧ポリエチレンの酸化について研究し、粉末状での固相酸化、溶剤中での液相酸化、さらに熔融状態における酸化による挙動をしらべ、また酸化ポリエチレンの酸素含有基の分析を行っている。

IV. 塩素化

ポリオレフィンの塩素化については、ポリエチレンに関する特許が数多く見られる。

ポリエチレンの塩素化は液相、固相、懸濁水相において行われている。

すなわち液相塩素化においては四塩化炭素³³⁾、またはテトラクロルエチレンなどのパークロルエチレン³⁴⁾が使用され、塩素化にさいして紫外線の照射³⁵⁾、ベンゾイルパーオキシドの使用³⁶⁾、 TiCl_4 共存³⁷⁾ などの方法が述べられている。

また固相塩素化においては、粉末ポリエチレンの塩素化³⁸⁾、 MgO 、 MgSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 Na_2SO_4 、 NaCl 粉末共存下にての塩素化³⁹⁾、紫外線⁴⁰⁾ または 500 W ランプ照射下⁴¹⁾での塩素化などが行われている。

また懸濁水相での塩素化においては、スラリー状⁴²⁾、水・四塩化炭素混液系⁴³⁾のほか界面活性剤水溶液を使用して行われている。

たとえば分散剤としてオクチルクレゾール・エチレンオキシド重合体⁴⁴⁾、パーアルカンスルホン酸ナトリウム⁴⁵⁾ (ベンゾイルパーオキシド触媒使用)、アミン・エチレンオキシド重合体⁴⁶⁾ (^{60}Co 照射下) による懸濁水相でポリエチレンが塩素化されている。

なおポリプロピレン、ポリエチレンの塩素化において、塩酸水溶液中にて Active Light 照射下での塩素化が有効であると記載されている⁴⁷⁾。

〔例〕 ポリプロピレン、ポリエチレンは塩化水素の飽和水溶液中にフレーク状ポリマーを泥化し、 $65\sim 105^\circ\text{C}$ でかきまぜ、 $2,500\sim 6,000 \text{ \AA}$ の活性光線を照射しながら塩素を通すと有効に塩素化される。

生成物の Cl 含量は反応温度によって調節でき、 Cl 含量を 50% 以上にするには、まずポリマーを $75\sim 95^\circ\text{C}$ にて塩素化して 50% になるまで行い、さらに $95\sim 105^\circ\text{C}$ にて塩素化を続ける。

飽和塩化水素水溶液を使用することにより、塩素と水の反応が抑制され、粒子の凝集もおさえられる。

神原ら⁴⁸⁾ は isotactic ポリプロピレンを塩化ナトリウムと混合して塩素化を行い、その実験結果を記載している。

ポリオレフィンの塩素化によっては染色性の直接の改良は行われないが、さらにアミン処理などの置換反応を行うことによって、染色性を付与する試みもある⁴⁹⁾。

V. クロルスルホン酸、発煙硫酸処理、その他

ポリオレフィン繊維が発煙硫酸、クロルスルホン酸などで処理することにより、染料親和性のあるポリオレフィンに改質されることがよく知られている。

1. たとえば結晶性ポリプロピレン繊維を、 SO_2Cl_2 中室温にて 20 min または発煙硫酸中にて 10 min 前処理することにより塩基性染料でよく染色されるようになり、またこれら前処理系をポリエチレンイミンなどで処理すると酸性染料によっても染色できるといわれている⁵⁰⁾。

〔例〕 結晶性ポリプロピレン繊維を SO_2Cl_2 中に室温で 20 min 浸漬し、石油エーテル、アセトン、水の順序で洗浄して、塩基性染料で染色する。

ポリプロピレン 90%，スチレン 10% からなる繊維を、室温中にて SO_2Cl_2 で 3 min 処理し、前述の洗浄後、25% ポリエチレンイミン溶液中に浸漬して 30 min 煮沸すると酸性染料でよく染色される。

2. 原田ら⁵¹⁾はクロルスルホン酸（クロロホルム液、およびクロロホルム・四塩化炭素混液中）、発煙硫酸により、ポリプロピレン繊維を 20~40°C にて 2~60 min 前処理し、塩基性染料、分散染料による染色を発表している。

3. その他四塩化炭素溶液中における SO_2 と Cl_2 混合物による 70°C にての処理、および四塩化炭素溶液中ピリジン存在下で光を照射しながら SO_2Cl_2 で処理する方法が述べられている⁵²⁾。

ポリエチレンに関する同様の前処理法の記載もたくさんある。

すなわち処理剤として

発煙硫酸⁵³⁾

クロルスルホン酸⁵⁴⁾

SO_2Cl_2 ⁵⁵⁾

$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ ⁵⁶⁾

などが使用され、クロルスルホン化ポリエチレンの構造⁵⁷⁾に関しても述べられている。

その他ポリエチレンのフッ素化⁵⁸⁾、 $\text{PCl}_3 + \text{O}_2$ 処理⁵⁹⁾などの特許も見られる。

VI. 染色方法

ポリプロピレンなどのポリオレフィン系繊維は前に記載したような、ポリマー自体の改質、または紡糸後の化学処理など、有効な手段を行なわない限り、市販染料による染色は困難である。

すなわち現在市販されている各種染料を使用する場合、従来の一般的染色法をもってしては満足な染色効果は期待しにくく、ここに染色方法を改良することにより

市販染料でポリオレフィン系繊維を染色せんとする試みが行なわれている。

1. 現在までに公表されている染色法に関する特許は、いわゆる溶剤染色、エマルジョン染色またはキャリアー染色の分野に属するものであり、たとえばキシレン、エチルベンゼンのような液状芳香族炭化水素中にアセテート用分散染料を溶解し、この染浴にて 50~60°C で染色したり、または溶剤としてミネラルオイル、スピンドルオイルを用いた染料溶液を使用したり、あるいはそれらの染料溶液を水中エマルジョン型染浴として染色するものである。

〔例〕⁶⁰⁾ ポリエチレンを Red Permanent oil のエタノール浴に浸漬すると、エタノールおよび染料の最大吸収量はそれぞれ 0.4% o.w.f., 0.2% o.w.f. である。

〔例〕⁶¹⁾ Ceres Green 5 g を含有する鉱油 (bp 225~230°C) 1,000 g 中にポリエチレンを浸漬し、50°C にて 1 hr 染色すると緑色の染色物が得られる。

また Ceres Blue 3 g をパラフィンオイル 50 cc に溶解し、これを Hostapal W 10 g を含む 1,000 cc の水中に乳化した染浴中で染色する。染色後四塩化炭素で洗い、石ケン水で煮沸して青色染色物が得られる。

〔例〕⁶²⁾ ポリオレフィン系繊維を、液状芳香族炭化水素の 1~20% エマルジョン浴中にて、分散染料を用いて濃色に染色する。

2. 乳化剤を使用せずに分散染料を超微粒子として水中に分散させ、70~95°C でポリエチレンを染色する方法も述べられている⁶³⁾。

〔例〕 厚さ 1.1 mm のポリエチレンフィルム（分子量 50,000）10 部を、染料 (aminoazobenzene → o-cresol) 0.01 部を 800 部の水に分散させた染浴中にて 1.5 hr 染色する。なお染料は 2% アセトン溶液としてこれを水中に加えて分散させる。

その他の染料として

p-nitroaniline →

N-ethyl-*N*-hydroxyethylaniline

2,6-dichloro-4-nitroaniline →

N-methyl-*N*-hydroxyethyl-*m*-toluidine

1-amino-4-cyclohexylamino-

anthraquinone-2-carboxylamide

のようなアゾ染料、アントラキノン染料がある。

3. 最近の特許⁶⁴⁾において少くとも炭素数 7 以上の直鎖状または分岐鎖状脂肪族側鎖を有する染料によるポリエチレンおよびポリ塩化ビニリデンフィラメントの染色法が発表されている。

たとえば上に相当するアゾ染料の乳化ないし分散系に

おける染色,またはアゾイック染色が適用されている。

〔例〕 4g の *p*-ノニルフェノールを Emulphor ELN (アルキルフェノール・エチレンオキシド系乳化剤) 2g を含有する 100 cc の水中に乳化させる。このエマルジョン中へ 80~90°C にて 低圧ポリエチレン糸 (分子量 150,000) を入れ、浴比 1:50 にて 30 min 処理する。次いでフィラメントを水ですすぎ、*p*-セチルアニリンのジアゾ化液(弱アルカリ性)中に入れて繊維上でカップリングを行う。石ケン水で煮沸洗浄後水洗すると golden-brown の染色物が得られる。

〔例〕 *p*-オクチルアニリンをジアゾ化し、 β -ナフトールにカップリングさせた染料 3g を、Emulphor ELN 2g とマルセル石ケン 0.5g を含む 100 cc の水中に加える。この染浴中へポリエチレンフィラメントを入れ、浴比 1:50 にて、80~90°C で 30 min 染色すると golden-orange の染色物が得られる。

4. その他ポリプロピレン繊維の染色に関して、相宅ら⁶⁵⁾はポリプロピレン繊維のアゾイック染色を行い、ジアゾ成分とカップリング成分の影響をしらべている。

中井⁶⁶⁾はポリプロピレン繊維に対する分散染料 (Eastman Blue BNN) の挙動、ならびに有機顔料の分散系による染色および 1-aminoethyl-2-palmityl-4,5-dihydro-imidazol 前処理法による酸性染料の染色について記載している。

彦田⁶⁷⁾はインダンスレン染料によるポリプロピレン繊維の染色を行い、キャリアー前処理糸を使用し、染料を有機アミン (モノエタノールアミン) とハイドロサルファイトで還元して 90~5°C にて染色すると有効であると記載している。

R. A. Charvat⁶⁸⁾ はポリプロピレンを顔料着色する場合の顔料の分散性について述べている。

Hercules Powder Co.⁶⁹⁾の発表では、酸形態のバット染料をはじめ、油溶性染料、ナフトール染料などのうちから適当な染料を選んで、それらの染色性について記載している。

その他野崎⁷⁰⁾、中井⁷¹⁾、吉武⁷²⁾によるポリプロピレン繊維の染色に関する紹介がある。

VII. 染料構造と染色性の関係

筆者の研究室におけるポリプロピレン繊維の染色に関する研究の一部を述べて御参考に供したいと思う。

まず多数の各種市販染料を使用してポリプロピレン繊維の染色を行ったが、とくに好適な染料を発見することはできなかった。

すなわち直接染料、酸性染料、塩基性染料などのいわゆる水溶性染料では、ポリマーの改質や繊維の前処理法などの有効な手段が出現しない限り、当然その染色は不可能である。

また市販分散染料によってもすぐれた染色性が得られないことは、染料自体の疎水性がポリプロピレン繊維に対して適合しないことを意味するもので、適度の疎水性のバランスをもつ染料が要求される。

表 1 染料の化学構造と染色物の色調

染料番号	染料構造	色調
No. 1		淡黄色
No. 2		黄色
No. 3		黄色
No. 4		濃黄色
No. 5		濃黄色
No. 6		淡カッ色
No. 7		茶色
No. 8		トウ黄色
No. 9		淡紅色

1. フェノール誘導体をカップリング成分とするアゾ染料による染色⁷³⁾ *p*-クロロアニリンをジアゾ成分とし、種々のフェノールおよびナフトール誘導体をカップリング成分とする一連のモノアゾ染料によるポリプロピレン繊維の染色結果は表1, 表2に示す通りである。

表2 堅ろう度試験 (高温染色)

染料番号	耐 光		洗 タ ク (MC-2)			洗 タ ク (MC-3)			摩擦
	7.5 hr	20 hr	変退色	モメン	絹	変退色	モメン	絹	
No. 1	1~2 (15 min)		1~2	54~5		1	5		44~5
No. 2	3<	3	1~2	4~5	3~4	1	4~5	3~4	4
No. 3	1~2 (60 min)		1~2	54~5		1~2	4~5		34~5
No. 4	3<	4	3~4	43~4	2~3	4			34~5
No. 5	3<	4<	4	44~5	2~3	4			44~5

ここでカップリング成分として、フェノール誘導体の化学構造と染色性の関係を比較すると

の順に染色性が向上していることが認められる。

すなわち脂肪族基によって染料の疎水性が増大するに伴い、パラフィン性のポリプロピレン繊維に対する親和性が向上し、良好な染色効果が得られる。

しかし *p*-フェニルフェノールに見られるごとく、芳香核による染料の疎水性増大は、脂肪族基による影響よりも効果は小さい。

またナフトール、β-オキシナフトエ酸をカップリング成分とするアゾ染料によっても染色されるが、堅ろう度は好ましくない。

2. アニリン誘導体をカップリング成分とするアゾ染料による染色⁷⁴⁾ 現在市販されている分散染料として、各種のアニリン誘導体をカップリング成分とするモノアゾ染料が、疎水性繊維用染料として広く使用されているが、ポリプロピレン繊維に対しては良好な染色性を示さない。

このことはこれら染料の化学構造がポリプロピレン繊維に対して親和性をもたないことを示すものである。

たとえば次の分散染料に見られるごとく

C. I. Disperse Red 1

C. I. Disperse Red 17

N-ヒドロキシエチルアニリン類をカップリング成分とするアゾ染料は、そのヒドロキシエチル基による親水性のゆえに疎水性の大きいポリプロピレン繊維に対する染色性を有しない。

また次の染料のごとく

C. I. Disperse Orange 3

C. I. Disperse Red 31

ヒドロキシエチル基をもたない芳香族第一アミンをカップリング成分とするアゾ染料でも、染料自体の疎水性が乏しく、ポリプロピレン繊維用染料としては適当でない。

そこで染料の疎水性を増大せしめる目的で、*p*-クロロアニリンをジアゾ成分とし、種々の *N*-置換アニリン類をカップリング成分とする一連のモノアゾ染料を合成してポリプロピレン繊維を染色した結果、表3, 表4に示す染色結果が得られた。

ここでカップリング成分として *N*-置換アニリン類を使用して生成する比較的疎水性の大きい染料によって、ポリプロピレン繊維が黄ないしだいたい色に染色されることがわかる。

そのうちで次の3種の *N*-ジアルキルアニリン誘導体をカップリング成分とするアゾ染料においては

表3 染料の化学構造と染色物の色調

染料番号	染 料 構 造	色 調
No. 1	<chem>Clc1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)N(C)C</chem>	黄 色
No. 2	<chem>Clc1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)N(CC)CC</chem>	黄トウ色
No. 3	<chem>Clc1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)N(CC)CC</chem>	黄トウ色
No. 4	<chem>Clc1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)N(CC)CC</chem>	だいたい色
No. 5	<chem>Clc1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)N(Cc3ccc(O)cc3)c4ccccc4</chem>	黄 色
No. 6	<chem>Clc1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)N(Cc3ccc(O)cc3)c4ccccc4</chem>	黄 色
No. 7	<chem>Clc1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)N(Cc3ccc(O)cc3)c4ccccc4</chem>	黄 色
No. 8	<chem>Clc1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)N(Cc3ccc(O)cc3)c4ccccc4</chem>	だいたい色

表 4 堅ロウ度試験 (高温染色)

染料 番号	耐 光		洗 たく (MC-2)			洗 たく (MC-3)			摩擦
	7.5 hr	20*hr	変退 色	モメ ン	絹	変退 色	モメ ン	絹	
No. 1	3 (150min)		1~2		4~3	1	4		23~4
No. 2	3<	3~4		22~3		2	22~3	1~2	22~3
No. 3	3<	4<	3		32~3	3	3		23~4
No. 6	3 (150min)		2~3	4~5		4	1~2	4~5	3 4
No. 7	3<	<4					1~2	4~5	24~5
No. 8	3<	<4					1~2	3	13~4

* 表 6 の下の備考をiii) 見よ

N,N-ジメチルアニリン < *N,N*-ジエチルアニリン< *N,N*-ジエチル-*m*-トルイジン

の順に、側鎖アルキル基の炭素数が増加して染料の疎水性が向上するに伴い、良好な染色効果があらわれていることが認められる。

なお芳香核による疎水化染料によってもポリプロピレン繊維は染色されるが、染色効果は前述脂肪族性の *N,N*-ジエチル-*m*-トルイジンによる染料には及ばない。

3. アントラキノン系染料による染色⁷⁵⁾ 市販アントラキノン系分散染料によって、ポリプロピレン繊維の良好な染色効果は得られない。

すなわち市販分散染料の基本的なものとして、1,4-ジアミノアントラキノン誘導体があげられるが、たとえば次の 1,4-ビスヒドロキシエチルアミノアントラキノンおよび 1,4-ジアミノアントラキノンのごとく

C. I. Disperse Blue 23

C. I. Disperse Violet 1

その染料構造におけるアミノ基が、ヒドロキシエチル基で置換されているもの、および第一アミノ基のままのものでは、いずれもポリプロピレン繊維に対する親和性が良くない。

このことは前述アゾ染料において、*N*-ヒドロキシエチルアニリン誘導体および芳香族第一アミンをカップリング成分として含有するアゾ染料によって、ポリプロピレン繊維が染色されない事実と同様の傾向を示すものである。

ここでアントラキノン系染料においても、さらに疎水性の大きい染料がとくにポリプロピレン繊維に対して要求される。

この目的で染料構造に脂肪族基を導入した疎水性染料として、各種の 1,4-ビスアルキルアミノアントラキノ

ンを合成し、その構造と染色性の関係を研究した結果、次の 1,4-ビスメチルアミノアントラキノン、ビスエチルアミノアントラキノンでは、染料の疎水性がポリプロピレン繊維に対してまだ十分でなく、染色性はすぐれない。

しかしさらに長鎖アルキル基を導入して染料のパラフィン性を増大せしめることにより、ポリプロピレン繊維の青色系統の染色が可能であることを認めた。

染色結果を表 5、表 6 に示す。

表 5 染料の化学構造と染色物の色調

染料番号	染 料 構 造	色 調
No. 1		青 色 (染着性不良)
No. 2		青 色 (染着性不良)
No. 3		紫 青 色
No. 4		青 色
No. 5		青 色
No. 6		青 色
No. 7		青 色

表6 堅ロウ度試験

染料 番号	耐 光		洗 タ ク (MC-2)			洗 タ ク (MC-3)			摩 擦
	7.5 hr	20 hr*	変退 色	モメ ン	絹	変退 色	モメ ン	絹	
No. 3	3<	4	2	3~4	2	1	3~4	2	4
No. 4	3<	<4	3	4	2~3	1	4	2	3~4
No. 5	3<	<4	4	4	2~5	1	4	2	3~4
No. 6	3<	<4	4~5	5	5	3~4	5	4~5	3~4
No. 7	3<	<4	5	5	5	5	5	5	3

〔備考〕

- i) 染色法: 染料 0.15 g (5% o.w.f.) を、濃度 2 g/l の *N*-ステアロイル-*N*-メチルタウリン水溶液 90 cc (浴比 1:30) 中に分散させ、この染液中へポリプロピレンフィラメント 3 g を入れ、130°C にて 1.5 hr 染色する。
- 染色後染色物を一たん水洗してから、濃度 5 g/l の *N*-ステアロイル-*N*-メチルタウリン洗浄液 150 cc 中にて 1 hr 煮沸洗浄する。この煮沸洗浄を3回くりかえした後、最後に煮沸水洗する。
- ii) 堅ロウ度試験法: 耐光は JIS L 1044-1959 第2露光法、洗タクは JIS L 1045-1959 MC-2 および MC-3 法。摩擦は JIS L 1048-1959 法によるものである。
- iii) *: 耐光堅ロウ度試験において 7.5 hr の露光においては3級以上の結果が得られるにもかかわらず、20 hr の露光においては急激な変退色をおこす場合がある。これらを <4 として表示したが、このような現象は他の繊維については見られぬものであり、ポリプロピレン繊維自体の耐光性による影響と思われる、別途に検討を要する。

結 言

以上ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン系繊維の染色に関する最近の研究を紹介したしだいであるが、何分にもほとんどが特許関係の発表に属するもので、実際的な価値判断を下すことができないのが残念であるが、なんらかの寄与になりうれば誠に幸甚であり、諸賢のご教示を願うしだいである。

ただ筆者としては、ポリプロピレン繊維と一口に呼ばれているものにもいろいろの性質が存在するであろうことに注意しなければならないと思う。一時大変問題視された耐熱性、耐光性についても随分異なった数値を与えるものがあり、これらの相異はまた染色性にも重要な関連を持っていることが想像される。したがって染色という点についての結論は繊維の性質が固定してからでないかと確かに断定できないことであるが、われわれは染色性を考えに入れてポリプロピレン繊維の姿をはっきり確定して欲しいと念願するものである。

(昭和36年7月26日受理)

文 献

- 1) *Ital. P* 570,458; *C.A.* **53** 15588 (1959)
- 2) *USP* 2,893,970; *C.A.* **54** 9310 (1960)
- 3) *Ital. P* 587,008; *C.A.* **55** 10910 (1961)
- 4) *Ital. P* 566,945; *C.A.* **53** 22982 (1959); 日特公 昭 34-2246
- 5) *BP* 837,982; *C.A.* **54** 25868 (1960)

- 6) *Belg. P* 563,123
- 7) *Belg. P* 558,380
- 8) *Ital. P* 564,711; *C.A.* **53** 15646 (1959)
- 9) G. Natta, E. Beati, F. Severini, *J. Polymer Sci.* **34** 681 (1959); *C.A.* **53** 9721 (1959)
- 10) G. Natta, E. Beati, F. Severini, *J. Polymer Sci.* **34** 681 (1959); *C.A.* **53** 9721 (1959)
- 11) *C.A.* **55** 6910 (1961)
- 12) *Ital. P* 564,711; *C.A.* **53** 15646 (1959)
- 13) *Ital. P* 565,618; *C.A.* **53** 22980 (1959); *Ital. P* 578,721; *C.A.* **53** 22983 (1959); *BP* 850,471; *C.A.* **55** 9894 (1961)
- 14) *Ital. P* 578,721; *C.A.* **53** 22981 (1959); *BP* 850,471; *C.A.* **55** 9894 (1961)
- 15) *BP* 850,471; *C.A.* **55** 9894 (1961)
- 16) *Ital. P* 580,203; *C.A.* **53** 23096 (1959)
- 17) *BP* 825,680; *C.A.* **54** 9361 (1960)
- 18) *BP* 783,790; *C.A.* **52** 5037 (1958); *BP* 814,393; *C.A.* **53** 18554 (1959)
- 19) *USP* 2,947,718; *C.A.* **54** 26013 (1960); *BP* 814,393; *C.A.* **53** 18554 (1959)
- 20) *BP* 783,790; *C.A.* **52** 5037 (1958)
- 21) H. Sobue, Y. Tajima, Y. Shimokawa, *J. Appl. Polymer Sci.* **4** 244 (1960); *C.A.* **55** 7899 (1961); L. Minnema, J. F. A. Hazenberg, L. Callaghan, S. H. Pinner, *J. Appl. Polymer Sci.* **4** 246 (1960); *C.A.* **55** 7895 (1961)
- 22) A. Chapiro, *J. Polymer Sci.* **23** 377 (1957); *C.A.* **51** 10119 (1957); H. G. Hammon, *SPE Journal* **14** No. 3, 40 (1958); *C.A.* **52** 11463 (1958)
- 23) 橋本, 加藤, 詩倉, 日本化学会第14年会
- 24) Y. Shinohara, K. Tomioka, *J. Polymer Sci.* **44** 195 (1960); *C.A.* **54** 17949 (1960)
- 25) *BP* 801,528; *C.A.* **53** 23080 (1959); *BP* 823,462; *C.A.* **54** 7237 (1960); *FP* 1,160,106~8; *C.A.* **54** 23446 (1960)
- 26) *Belg. P* 569,129; *C.A.* **53** 1836 (1959)
- 27) *Austria. P* 201,861; *C.A.* **53** 5694 (1959)
- 28) *Span. P* 248,507; *C.A.* **55** 1072 (1961)
- 29) *USP* 2,805,960; *C.A.* **52** 1684 (1958); *USP* 2,801,446~7; *C.A.* **52** 6845 (1958); *USP* 2,878,519; *C.A.* **53** 12745 (1959)
- 30) W. Kühn, *Kunststoffe* **48** 242 (1958); *C.A.* **52** 15955 (1958)
- 31) G. D. Cooper, M. Prober, *J. Polymer Sci.* **44** 397; *C.A.* **55** 4034 (1961)
- 32) F. Grafmüller, E. Husemann, *Makromol. Chem.* **40** 161, 172; *C.A.* **55** 5015 (1961)
- 33) *FP* 1,145,459; *C.A.* **53** 18501 (1959); *BP* 828,379; *C.A.* **54** 13730 (1960); *BP* 705,947; *C.A.* **48** 10378 (1954); K. Nambu, *J. Appl. Polymer Sci.* **4** 69 (1960); *C.A.* **55** 3106 (1961)
- 34) *BP* 843,209; *C.A.* **55** 9955 (1961)
- 35) *BP* 815,088; *C.A.* **53** 23098 (1959); *BP* 826,495; *C.A.* **54** 14790 (1960)

- 36) BP 843,209; C.A. 55 9955 (1961); USP 2,913,449; C.A. 54 4052 (1960)
- 37) USP 2,849,431; C.A. 52 21244 (1958)
- 38) BP 834,905; C.A. 54 20379 (1960)
- 39) USP 2,928,819; C.A. 54 14790 (1960)
- 40) USP 2,850,490; C.A. 53 2690 (1959)
- 41) BP 799,952; C.A. 53 2691 (1959)
- 42) BP 843,209; C.A. 55 9955 (1961)
- 43) GP 1,070,379; C.A. 55 9958 (1961)
- 44) BP 815,086; C.A. 53 18552 (1959)
- 45) BP 828,938; C.A. 54 17966 (1960)
- 46) BP 835,781; C.A. 54 25990 (1960)
- 47) USP 2,926,159; C.A. 54 13735 (1960)
- 48) 神原, 大鹿, 工化 62 1781 (1959)
- 49) 相宅, 染色工業 8 1 (1960)
- 50) Ital. P 584,249; C.A. 53 22972 (1959)
- 51) 原田, 坂場, 石塚, 日本化学会第14年会
- 52) BP 811,848; C.A. 53 23100 (1959)
- 53) USP 2,832,696; C.A. 52 15086 (1958); USP 2,832,699; C.A. 52 15086 (1958); USP 2,937,066; C.A. 54 17905 (1960)
- 54) USP 2,879,177; C.A. 53 11889 (1959)
- 55) Belg. P 561,769; C.A. 54 1930 (1960)
- 56) R. McFarland, Corrosion 12 197 (1956); C.A. 50 9055 (1956); BP 815,234; C.A. 54 14790 (1960); USSRP 128,142; C.A. 54 23441 (1960)
- 57) A. Nersasian, D. E. Andersen, J. Appl. Polymer Sci. 4 74 (1960); C.A. 55 8923 (1961)
- 58) USP 2,811,468; C.A. 52 2453 (1958); J. Pinsky, A. Adakouis, A. R. Nielsen, Modern Packaging 33 No. 6, 130, 190 (1960); C.A. 54 11554 (1960)
- 59) BP 838,745; C.A. 54 23441 (1960)
- 60) Ital. P 524,699; C.A. 52 4996 (1958)
- 61) BP 524,699; C.A. 52 4996 (1958)
- 62) BP 809,495; C.A. 53 9684 (1959)
- 63) GP 1,028,377; C.A. 54 11498 (1960)
- 64) BP 838,687; C.A. 55 2125 (1961)
- 65) 相宅, 染色工業 8 1 (1960)
- 66) 中井, 染色工業 9 15 (1961)
- 67) 彦田, 帝人タイムス No. 6 p. 9 (1961)
- 68) R. A. Charvat, Modern Plastics 37 No. 3, 119, (1959); C.A. 54 1918 (1960)
- 69) Chemical Week, 7 January p. 43~44 (1961)
- 70) 野崎, 染色工業 9 18 (1961)
- 71) 中井, 染色工業 9 28 (1961)
- 72) 吉武, 染色工業 9 11 (1961)
- 73)~75) 寺村, 広瀬, 田中, 繊維学会誌投稿中

次号掲載予定目次

総 説

モノテルペン化学の進歩.....松浦 多聞

メタン化学の進歩.....功刀 泰碩

最近の注目すべき特許について.....酒井 朝也

報 文.....中本 宏

$$-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{N} \begin{smallmatrix} (+) \\ \text{R} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$$
 を有するアゾ染料.....松井 弘次
 小林 栄三 他

$$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$$
 基を有するアゾ染料 (第1報) .....松井 弘次
 須永 敏夫 他

アリールメラミン類の合成 (第2報) .....本田 格

同 上 (第3報) .....本田 格

アントラキノアゾール系建染メ染料の研究 (第4報) .....飛田 満彦

スルファニルアミド類のアニルおよびアシル誘導体の合

成的研究 (第2報) .....川島 祐次

プロピレンの塩素によるパークレンと四塩化炭素の製造.....田中 龍馬

ナフトキノニンイミン系の分散染料について.....井上 聰 他

吉岡 泰男

芳香族カルボン酸に関する研究 (第2報) .....山下 順三 他

榎本 圭介

資 料

合成潤滑剤と化学構造.....松田 住雄

業界情勢

文献紹介

そ の 他