

資 料

再生絹絲の趨勢 (承前)

北 澤 孝 一

VI 再生絹絲に関する特許

- | | | | | | | | |
|-------------|-------|-------|------------------|-----------|-------|---------|------------------|
| (1) 特許60341 | 大正十三年 | 宮本 義藏 | (13) 同 | 89356 | 昭和五年 | 平澤 勝他二名 | |
| (2) 特許70452 | 大正十五年 | 平澤 勝 | (14) 同 | 89557 | 昭和五年 | 喜多源逸外二名 | |
| (3) 同 | 71653 | 昭和二年 | P.P. von Weimarn | (15) 同 | 90955 | 昭和六年 | P.P. von Weimarn |
| (4) 同 | 78001 | 昭昭三年 | 武藤留之助外一名 | (16) 同 | 91910 | 昭和六年 | 山本三六郎外一名 |
| (5) 同 | 78398 | 昭和三年 | 山賀 益三 | (17) 同 | 92307 | 昭和六年 | 那須 外二名 |
| (6) 同 | 80623 | 昭和四年 | 武藤留之助外一名 | (18) 特許公告 | 3560 | 昭和五年 | 本多禮次郎外一名 |
| (7) 同 | 80644 | 昭和四年 | 山本三六郎 | (19) 同 | 3021 | 昭和六年 | フリッツ外一名 |
| (8) 同 | 82721 | 昭和四年 | 山賀 益三 | (20) 同 | 5305 | 昭和四年 | |
| (9) 同 | 86203 | 昭和五年 | P.P. von Weimarn | | | | オスカー、ホバルンハウセル |
| (10) 同 | 87244 | 昭和五年 | 山本三六郎外一名 | (21) 同 | 1667 | 昭和七年 | 堀久三郎 |
| (11) 同 | 87245 | 昭和五年 | 山本三六郎外一名 | (22) 同 | 1717 | 昭和七年 | 山内源登 |
| (12) 同 | 88224 | 昭和五年 | 山本三六郎 | (23) 同 | 1018 | 昭和七年 | 莊司市太郎 |

外國に於ける特許

- (1) D. R. Pat. 211871 Folet & Ditzler (1906) (銅塩)
 - (2) Fr Pat. 440846 Galibert (1907) (銅鹽)
 - (3) D. R. P. 93795 Adam Miller (1897)
- (蠶体中の gelatinöse とある故に絹絲腺を用いたのであらう)
- (4) D. R. Pat. 230394 Baumann U. Diesser (1907) (蠶蠶)
 - (5) D. R. Pat. 258855 Diesser (1912) (蠶蠶)
 - (6) Fr. Pat. 435156 D. Lance (1912) (ニツケル塩+亜鉛塩)
 - (7) U. S. A. Pat. 1375323 B. Brozykowski (1921) (銅塩)
 - (8) D. R. Pat. 510480, 522086 I. G. Farbenindustrie (1928) (磷酸)
 - (9) E. Pat. 349220 British Celanese Co. (1930) (硫酸磷酸+鹽酸)
 - (10) E. Pat. 355161 I. G. Farbenindustrie (1930) (液体アンモニア)

VII. Fibroinの分散媒

A. アルカリ性金屬鹽溶液

1. 硫酸ニツケル+アンモニア瓦斯+苛性曹達
2. 水酸化ニツケル+アンモニア水
3. 硫酸銅+グリセリン+苛性曹達+グリセリン
4. フェーリング液+重硫酸曹達+グリセリン
5. 水酸化銅+重硫酸曹達+ロツフェル鹽+グリセリン+アンモニア
6. 苛性曹達+砂糖+水酸亜鉛
7. 鹽基性亜鉛

註. 金屬アルカリ液を分散媒として用ふる時は、フキプロインの加水分解を防ぐ爲にアルカリの作用を緩和せしむる様な物質を加ふる必要がある。或は温度或は適當な方法に依りて分解を出来るだけ少くする。

B. 中性鹽の濃厚水溶液

1. 硝酸マグネシヤ
2. 鹽化カルシウム+昇汞
鹽化マグネシウム+昇汞、沃化曹達+沃化水銀
3. Li, Ca, Sr 等の Cl, I, NO₃, ClO CNS の鹽類

註. Weimann 氏に依るとフキプロインに對する中性鹽の作用は分散凝固共に Hofmeisterische Reihe 系列。(Hofmeisterische Reihe) に従ふといふ。

C. 酸 類

1. 蟻酸 (フオルマリンを加ふ)
2. 磷酸
3. 硫酸+磷酸+鹽酸 (0°C以下で溶解して食鹽蟻酸等にて凝固してその凝固物をアルカリ土族の金屬鹽溶液にて再び分散して原液を作る。

D. 液体アムモニア (弱アルカリ又弱酸で前處理を行ふ)

VIII. 再生絹糸原液としてのフキプロインゾルの性質

1. 金屬アルカリ液は比較的容易に且加水分解を起す事なく、フキプロインゾルを作り得るもゾルを貯藏する事困難にして急激に加水分解を來し易し。然しながら適當なる保護物質を加ふる事によりて或る程度まで加水分解を防ぎ得るものなり。
2. 中性鹽の濃厚水溶液に依るときはフキプロインゾルは長い間貯藏し得るがこの事は中性鹽によるゾルの最も有利な點である。然しながら Harris and Johnson によると中性鹽 (LiBr 50% Ca(CNS)₂ 70%) に依るフキプロインゾルは全窒素の 4.9% が amino 体の窒素であると報告して居り、又猪飼氏も中性鹽類に依りて分解し易いアミノ酸が絹中に存在してゐる如く觀察せられて居り、中性鹽と雖もフキプロインの分解を起す事なく分散せしむる事は困難の如くである。尙本法に依る時は薄膜に依る透折乃至は限外濾過 Electrolysis 等に依つて鹽類を除く必要がある。
3. 中性鹽及び金屬アルカリ鹽の優劣に關しては一概には論じ難く、其々特徴と欠點とを有し分散媒としてゾルを作る事に就て比較すれば、中性鹽の方が高價の如く考へ得られるも明言し難く、喜多博士が星野氏及川瀬氏の報告に對して『誇張か無智によるものであるが此の方法を除いては注目に値するものがない様に主張せられて居る』と批評せられてゐるも喜多氏自身何故に中性鹽が優越なるか論及されてゐない。
4. 他の方法に關しては著者其の具体的方法を知らず文献もなく論じ難し。

IX. 凝 固 劑

分散媒に依り其に異り金屬アルカリ鹽を分散媒とする時は酸を主劑とし、水性鹽の時は同様に中性鹽に依るか弱酸に依るべし。尙フキプロインは分子量が大であり其の他化學構造が複雑であるから凝固は急激にするよりも徐々にする方有利の如く、従つて一浴法より二浴法が優れてゐるものの如し。

X. 採 算

工業的結果よりの數字なく且織物原料界の動搖激しき現在敢て省略す。

XI. 再生絹絲の性質

躍進の中途にあるものなれども發表されたるもの及び著者の實驗せる結果に就て記載する。

第一表 絹業試験所調査 (セリメーター及セリグラフに依る)

| 供試品 | 織度 | 強力(g/d) | 伸度(%) | 反撥度 | 剛硬度 | 弾性度 |
|-----|-----|---------|-------|-------|-------|-------|
| A | 94 | 0.59 | 27.8 | 0.872 | 0.327 | 2.667 |
| B | 80 | 2.21 | 26.0 | 3.182 | 1.295 | 2.457 |
| C | 220 | 1.12 | 17.6 | 1.430 | 0.890 | 1.620 |
| 生 絲 | 14 | 3.50 | 20.0 | 4.757 | 2.057 | 2.313 |

第二表 喜多源逸氏發表

| | 1930 | 現在 |
|-----------|------|-----------|
| 強 度 (g/d) | 1.45 | 1.95 2.0 |
| 伸 度 (%) | 27.2 | 40.0 35.0 |

第三表 某氏成績

| | |
|-----------|---------|
| 強 度 (g/d) | 1.80—14 |
| 伸 度 (%) | 15—25 |

第四表 本校の成品(著者の成績)

| | 最大 | 普通 |
|-----------|------|--------|
| 強 度 (g/d) | 2.35 | 1.2—17 |
| 伸 度 (%) | 42.2 | 18—30 |

第五表 再生絹絲を中心とする織物原料の強伸度 (萩原式セリグラフに依る)

| | 羊 毛 | 木 綿 | ビスコース | 天 絹 | 絹 綹 | 再 絹 |
|-----------|------|------|-------|------|-----|-----------|
| 強 力 (g/d) | 0.52 | 2.69 | 1.26 | 3.06 | 1.3 | 1.—2.1 |
| 伸 度 (%) | 19 | 8 | 18 | 12 | 6 | 26—34 |
| 弾 性 | 0.31 | — | 0.48 | 1.39 | — | 1.17—0.27 |

第六表 種々なる人絹及び天絹と再絹との濕潤時に於ける強力伸度

| | 強 力 (g/d) | 伸 度 (%) | 濕 潤 強力(g/d) | 伸 度 (%) |
|----------|-----------|---------|-------------|---------|
| ビスコース絹 | 1.0—1.6 | 20—28 | 50—70%減 | 40%増 |
| ベンベルグ絹 | 1.—1.3 | 20—26 | 同 | 同 |
| リエンフェルト絹 | 4.—6 | 20—25 | 同 | 同 |
| アセテート絹 | 1.2—1.8 | 18—22 | 30—40%減 | 30%増 |
| 天 絹 | 2.8—3.5 | 18—24 | 20—25%減 | 10%増 |
| 天 蠶 絹 | 3.81 | 25.9 | 20減 | 7%増 |
| 柞 蠶 絹 | 3.25 | 19.4 | 20減 | 25—35%増 |
| 再 生 絹 | 1—2 | 15—40 | 40—70減 | 35—70%増 |

第七表 再生絹絲の比重及び灰分

| | 天 絹 | 再 絹 | ビスコー ス 絹 |
|-----|------|------|-------------|
| 比 重 | 1.36 | 1.26 | 1.51 |
| 灰 分 | 0.66 | 0.43 | 0.37 |

第八表 再生絹絲の比粘度(ローベ液にて測定)

| 分散後 | 30分後 | 1時間後 |
|----------|------|------|
| 再 絹 | 4.60 | 3.6 |
| 原料フキプロイン | 8.05 | 5.15 |

註 フキプロインの完全に再生せられざるを示す。

櫻田一郎氏が増田氏の再絹に就てX線研究を行ひたる結果 ミセルが相當よく纖維軸の方向に配列してゐる事が認められるが天絹に及ばざる事が明瞭であつて天絹に比し幾分非結晶質のものが多い事が認められる。

XII. 總 括

數年前より研究されてゐた再絹も昭和六年に至り果然問題とせられ 研究報告及製品が世に出て實驗室研究が中間工業實驗に向つて居るも世界的不況に禍せられてゐる。成品の性質はピスコース絹紡より優れてゐるも天絹に及ばず殊に濕潤時強伸度に於て劣る又採算に於て多くの困難と研究とを必要とし品質の齊一性に於ても障得があるものと考へられる。最も困難なる問題は原料問題にあり原料高と同一性質の原料を多量に得る事の殆んど不可能に近い點である。然しながら明日を約束されてゐる仕事であらう。(June I. 1932)

養蠶、製絲、紡績、織物並莫大小、人造絹絲並模造纖維、 精練並仕上、及び染色等に關する特許

濱 香 三

昭和7年1月6日より同年9月12日迄に於ける表題の事項に關する特許を列記せば次の通りである。

1. 養蠶、製絲に關するもの

| 特許番號 | 發明の名稱 | 特許番號 | 發明の名稱 |
|---------|--------------------------------|---------|----------------|
| 第93879號 | 緒絲繭自動補給裝置 | 第95085號 | 自働繰絲機 |
| 第93880號 | 緒絲繭自動補給裝置 | 第95196號 | 添緒裝置 |
| 第94012號 | 粒繭補給裝置 | 第95200號 | 苧緒裝置 |
| 第94013號 | 接緒器 | 第95232號 | 繭解舒法 |
| 第94052號 | 集緒器 | 第95282號 | 絲條斑檢查法 |
| 第94064號 | 厚薄緒繭交番輸送裝置 | 第95285號 | 上簇裝置 |
| 第94109號 | 繰絲定長裝置 | 第95286號 | 上簇裝置 |
| 第94176號 | 繭毛羽取機 | 第95367號 | 接緒裝置 |
| 第94340號 | 差働綾振裝置 | 第95440號 | 抄緒移送裝置 |
| 第94473號 | 蠶繭解舒増進法 | 第95522號 | 停轉自在繰絲桿廻轉裝置 |
| 第94518號 | 浮沈兼用多條式繰絲鍋 | 第95523號 | 繰絲桿橫動防止裝置 |
| 第94527號 | 繰絲裝置 | 第95582號 | 繭切機械 |
| 第94531號 | 浸透煮繭方法 | 第95588號 | 煮繭法 |
| 第94671號 | 水ノ硬性ヲ低減スル方法 | 第95591號 | 緒繭流送裝置 |
| 第94689號 | 索緒裝置 | 第95671號 | 上簇裝置 |
| 第94787號 | 繭切機械 | 第95713號 | 煮繭方法 |
| 第94851號 | 壓力發生劑ノ通路ヲ自働的ニ阻止スル噴霧器ニ於ケル壓力發生裝置 | 第95744號 | 野蠶繭繰絲法 |
| 第94924號 | 綾振裝置 | 第95763號 | 生繭乾燥法 |
| 第95024號 | 煮繭槽ニ於ケル仕切裝置 | 第95805號 | 接緒方法 |
| 第95057號 | 簇製造機 | 第95815號 | 繰絲ノ張力ヲ減ジテ捲取ル方法 |
| 第95060號 | 繰絲絡交裝器 | 第95912號 | 絲條檢查裝置 |
| | | 第95933號 | 繭自動切開機 |