

平成 21 年度 戦略的基盤技術高度化支援事業

「低温硬化型水系繊維処理剤の開発」

研究開発成果等報告書

平成 22 年 3 月

委託者：近畿経済産業局

委託先：公立大学法人 大阪府立大学

目 次

第1章 研究開発の概要	1
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2 研究体制 (研究組織・管理体制・研究者氏名)	5
1-3 成果概要	8
1-4 当該プロジェクト連絡窓口	9
第2章 本論	10
2-1 低温硬化型繊維処理剤の開発	10
2-1 1. 本課題の研究内容	10
2-1 2. 本課題の成果	10
2-2 ブロックドポリイソシアネートの水系乳化・分散技術の開発	11
2-2 1. 本課題の研究内容	11
2-2 2. 本課題の成果	11
2-3 物性評価	11
2-3 1. 本課題の研究内容	11
2-3 1.1. 低温硬化型繊維処理剤による繊維のはっ水加工耐久性向上効果	11
2-3 1.2. 低温硬化型繊維処理剤による皮革の染色堅牢度向上効果	11
2-3 1.3. 低温硬化型繊維処理剤によるタイヤコードとゴムとの接着性向上効果	12
2-3 2. 本課題の成果	12
2-3 2.1. 低温硬化型繊維処理剤による繊維のはっ水加工耐久性向上効果	12
2-3 2.1.1. 一般衣料用繊維のはっ水加工における性能評価	13
2-3 2.1.2. マイクロファイバーのはっ水加工における性能評価	17
2-3 2.1.3. 人工皮革のはっ水加工における性能評価	19
2-3 2.2. 低温硬化型繊維処理剤による皮革の染色堅牢度向上効果	21
2-3 2.3. 低温硬化型繊維処理剤によるタイヤコードとゴムとの接着性向上効果	23

2-4	剥離が可能な熱硬化型接着剤の開発	28
2-4	1. 本課題の研究内容	28
2-4	2. 本課題の研究成果	29
	2.1. CL-2 および CL-1/CL-2 系樹脂の熱分解特性	29
	2.2. CL-1/CL-2 樹脂の熱硬化と溶解特性	30
	2.3. 樹脂薄膜の熱硬化・分解時の表面形状	31
	2.4. 樹脂の熱硬化・熱分解機構	32
第3章	全体総括	33

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1) 研究開発の背景

繊維加工の分野では、市場のニーズに対応すべく、さまざまな高機能化や高付加価値化の開発が行われている。

現在、世界的に繊維産業は労働コストの安い東南アジアへのシフト化が進んでいる。その中で日本の繊維産業の進むべき道は他国の追従を許さない高付加価値の商品を開発することである。繊維製品の高付加価値の付与としては繊維素材に対して各種の機能加工を施す方法があるが、一般的な衣料用繊維の仕上げ加工は各種薬剤を処理した後に160~180℃の高温処理を必要としている。これは各種機能性薬剤の性能を発現するのに高温処理を必要とするだけでなく、洗濯耐久性の向上ために併用されている硬化剤の反応に高エネルギーを必要とするためである。このため一般的に衣料用繊維の機能加工には多くのエネルギーを必要とし環境負荷を増大させる要因となっている。

また、日本ではレギュラー糸ではなくマイクロファイバー等を使用した高感性衣料に力を入れており、さらに高付加価値をつけるため機能加工を行っている。この場合、マイクロファイバー等の性質から、高温で加工すると風合いが硬くなり、独特のタッチ感や柔軟性が損なわれるだけでなく、染色堅牢度の著しい低下を引き起こしてしまい商品価値が失われることになる。従って、マイクロファイバー等の極細繊維に関しては低温での繊維加工が必須である。

このような背景から、低温でも性能を発揮する新たな硬化剤の開発が求められている。

皮革業界では、外観の美しさを色と艶で強調するとともに、皮の耐久性を得るため仕上げ工程でアクリルなどのバインダーと顔料を配合した塗料でスプレー塗布する。この際、塗布した色が摩擦等で色落ちがおきないように(染色堅牢度向上のため)に硬化剤が併用して使用される。皮は熱に弱く、100℃以下で加工することが絶対条件である。日本では、低温で性能を発揮させるため溶剤系処理剤が主に使用されている。そのため、VOC(揮発性有機化合物)の発生を伴うため、作業環境が悪化し、また環境に有害である。一方欧州では VOC を考慮し、水系化が進んでいるが皮革の染色堅牢度向上のために使用されている水系硬化剤は、非常に安全性の乏しいものである。

このような背景から、安全性が高く低温加工でも染色堅牢度を向上できる新たな硬化剤の開発が求められている。

自動車業界では、近年部材の安全・環境に対する要求は益々高まっているが、中でもタイヤは自動車の制動に直接関与する重要な保安部材であると同時に、その性能によって燃費や騒音にも影響を与えるため安全面、環境面から注目されている部材である。タイヤは、内部に補強用繊維を効率的に配置したゴム／繊維複合材料とすることで過酷な条件下（高速走行では表面温度が 80℃に達する）での長期に渡る使用に耐えるだけの

耐久性能を発現させている。また、タイヤの補強用繊維（タイヤコードという）にはゴムとの接着を向上させるため薬剤による接着加工処理が施されており、言い換えればこの加工薬剤によってタイヤはタイヤという複合材料としての性能を発現させているといえる。

一方で、タイヤコードにはポリエステル・ナイロン・レーヨンなどの有機繊維が素材として用いられているが、生産量としてはその性能面、コスト面の優位性から現在はポリエステルが大多数を占めている状況である。ポリエステルはその構造的特性からゴムとの間に相互作用がなく、接着剤による加工が必須となっているが、過酷な条件下でゴムが劣化した際の接着力（耐熱接着）が低下する現象がある。

また、さらなるタイヤの性能アップを目的として、日本が世界に誇る高機能性繊維（炭素繊維、アラミド繊維、ポリエチレンナフタレート繊維等）を複合材料に使用する検討が行われているが、現在の硬化剤では十分な性能を得ることができていない。

このような背景から、更なる接着向上効果がある硬化剤の開発が求められている。

本研究開発では、このような様々な分野で使用されている硬化剤の要求をみたす低温硬化型繊維処理剤の開発を行う。

また、ブロックダイソシアネート系硬化剤はプラスチック素材の接着剤として各産業分野で広範囲に使用されている。接着剤は複数の被着体を強固に固定することを目的に開発されており、より強く接着することや長期に接着機能が維持されることが求められている。このような接着剤の機能・特性を活用した用途は極めて多く、その使用量は多い。

一方、被着体のリサイクルや再資源化、あるいは被着体を廃棄処理する場合の処理過程における省エネルギー化など、環境負荷の軽減と言う観点から、使用後の剥離が可能であり、被着体を容易に分離できる易剥離型接着剤の開発は極めて重要である。このような剥離型接着剤は特殊産業用途では既に実用化されているが、安価・汎用用途では殆ど使用されていない。被着体として化学繊維やプラスチックをターゲットにし、80℃程度の比較的低温で硬化接着するが、160～220℃程度の熱処理により被着体を容易に剥離できる易剥離型接着剤の開発は重要な課題であり、広範囲な汎用用途への展開が期待できる。

(2) 研究の目的

日本における繊維加工は、高機能、高付加価値製品の開発だけでなく、環境や省エネルギーに配慮した製品と加工プロセスの開発を行っていく必要がある。そこで今般、従来の繊維処理剤よりも高い性能を有し、有害性物質の発生が低減できる繊維処理剤の開発、エネルギー消費量を低減できる繊維処理剤の開発を行い、この繊維処理剤を使う加工プロセスを行うことを目的とする。

(3) 研究の目標

① 低温硬化型繊維処理剤の開発

低温で機能を発現する硬化剤をブロックドポリイソシアネートをベースとして明成化学工業㈱で検討する。開発する硬化剤は、性能を確認するとともに、安全性についても評価を行う。ラボスケールの合成からパイロットスケールでの合成にスケールアップするための条件検討を行い、導入した 500L 反応装置を使用して、パイロットスケールでの試作実施まで行うことを目標とする。

② ブロックドポリイソシアネートの水系乳化・分散技術の開発

製造された水系乳化分散体が 40℃で 1 ヶ月間静置して、沈降物、浮遊物がない程度の製品安定性を有することを目標とする。

本検討は、明成化学工業㈱で実施する。

③ 物性評価

各分野において評価を明成化学工業㈱にて実施する。

【繊維用（はっ水性で評価）】

（一般衣料）

現状の加工温度を 20℃～30℃下げてはっ水剤と硬化剤を併用して熱処理しても従来の硬化剤と同等以上のはっ水性であることを目標とする。（目標値：洗濯 20 回後のはっ水性 3 級）

（マイクロファイバーや人工皮革）

はっ水剤と硬化剤を併用して、110℃で処理した場合のはっ水性が、従来の加工温度（120℃～140℃）処理した場合と同等以上のはっ水性を示し、堅牢度に影響を与えないことを目標とする。（目標値：洗濯 20 回後のはっ水性 2 級）

本研究開発により、現在の硬化剤よりも 20℃～30℃低い温度で熱処理した場合も同等以上の性能を発現すれば、繊維処理を行う加工工場でのエネルギーの低減が見込まれる（硬化剤に併用される仕上げ加工剤にも低温熱処理性が求められるようになる）。また、今まで性能不足で達成できなかった低温での繊維処理が可能となるため、新たな機能加工の開発が期待される。

【皮革用】

天然皮革にバインダーと顔料と硬化剤を併用して処理した場合の摩擦堅牢度が従来の硬化剤（毒性の高い）と同等以上であることを目標とする。

本研究開発により、VOC の発生を低減できるようになるため、溶剤型の硬化剤から水系硬化剤への転換が進むことが期待される。また、従来の安全性の低い水系硬化剤から本研究開発で得られた安全性の高い水系硬化剤への転換が期待される。

【タイヤコード用】

タイヤコードに使用されるポリエステル繊維を開発する硬化剤で処理した場合の耐熱接着性が従来の硬化剤で処理した場合よりも 10%以上向上することを目標とする。評

価は、導入した試験用加硫成型機、オートグラフ、モールドを使用して行う。

ポリエステル繊維を使用する場合のゴムとの接着性が改善されるため、さらなるタイヤコードの高性能化、安価化につながる。

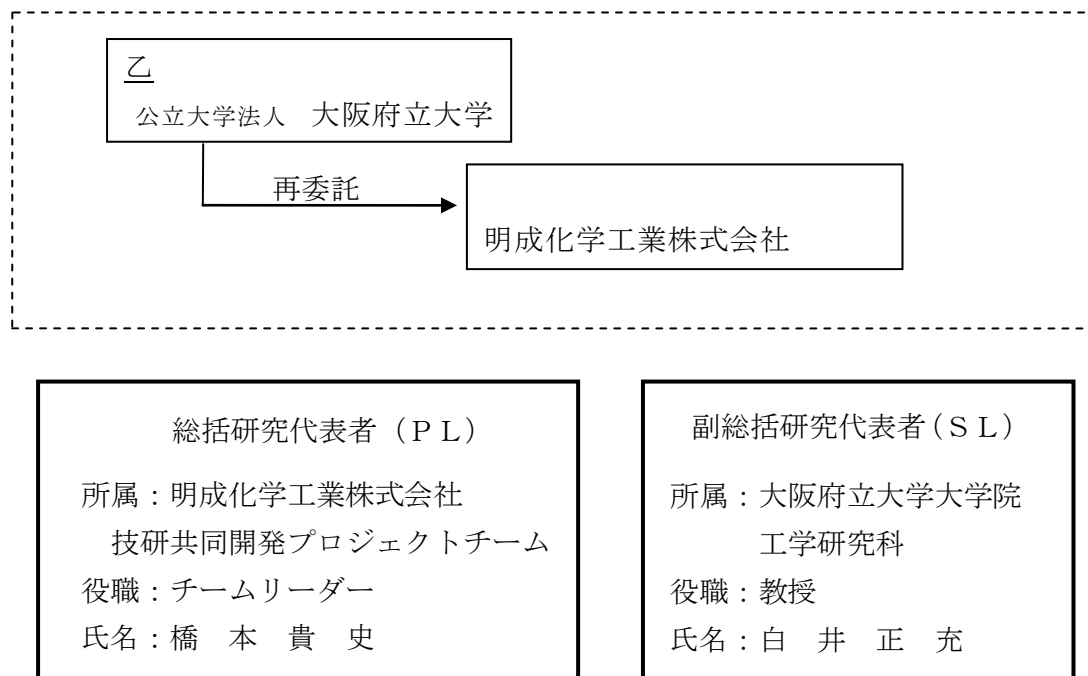
④ 剥離が可能な熱硬化型接着剤の開発

分解型熱硬化樹脂としては、ブロックドポリイソシアネートと多官能アルコールからなる熱硬化樹脂を設計する。この系では常温での自然硬化を除くために、イソシアネートは安定化した形（ブロックドイソシアネート）で用いる必要がある。従来のブロックドイソシアネートのブロック剤を解離させるためには140℃程度あるいはそれ以上の高温での加熱が必要である。本研究で開発を目指す、解離温度が80℃程度のブロック剤を使用し、低温での熱硬化接着と高温での剥離能を有する接着剤を開発する。

比較的低温での加熱により、ブロック剤が解離する多官能ブロックドポリイソシアネート化合物を明成化学工業㈱にて合成する。分子骨格中に150～200℃で解離する熱分解ユニットを有する2官能アルコールを大阪府立大学にて合成する。大阪府立大学にて、ブロックドポリイソシアネートとアルコール成分からなる樹脂の硬化挙動を解析する。また、硬化樹脂の熱分解挙動を解析する。さらに、当該樹脂を接着剤として用いて紙、布、プラスチック、木材および金属に対する接着性能と剥離性能を評価する。80℃を目処とする熱硬化と硬化温度よりも100℃程度高温の剥離が可能な接着剤は、特に布やプラスチックの接着・剥離に有効であり、広範囲の用途が期待できる。

1-2 研究体制

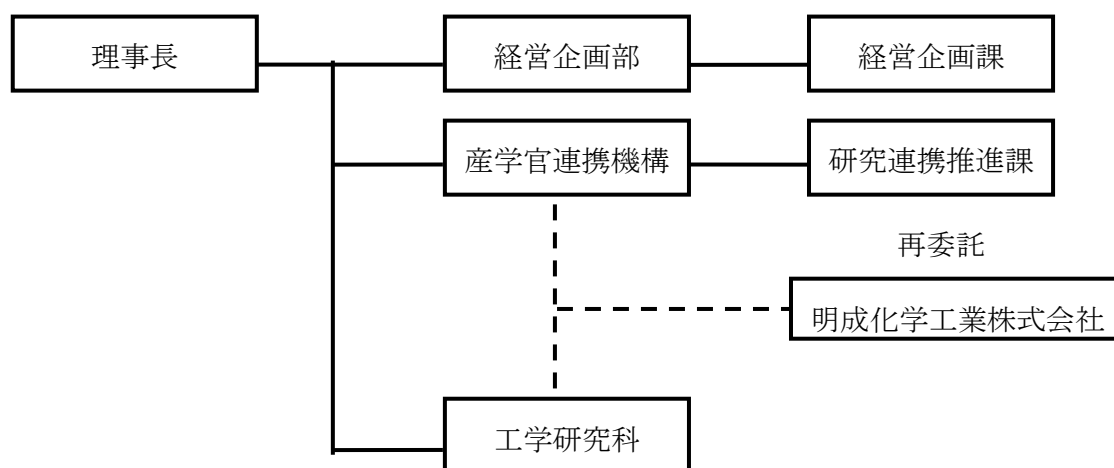
(1) 研究組織(全体)



(2) 管理体制

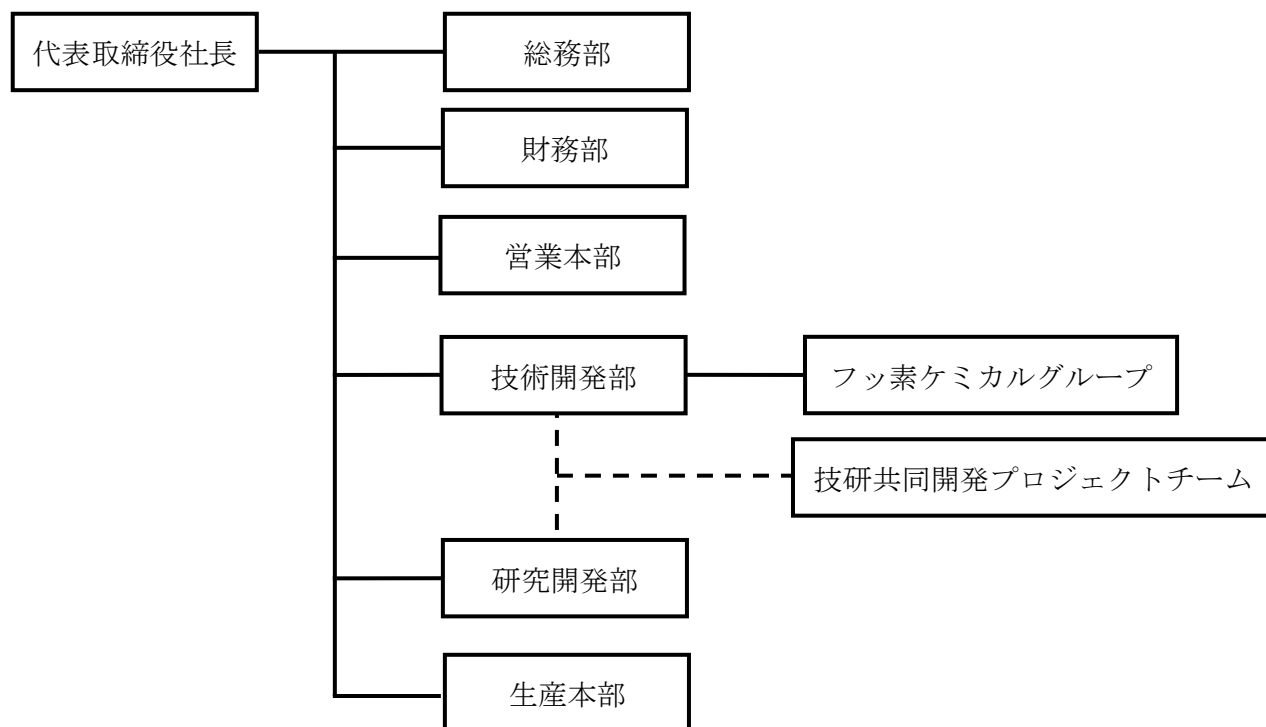
① 事業管理者

[公立大学法人 大阪府立大学]



②（再委託先）

[明成化学工業株式会社]



③研究開発の実施場所

公立大学法人 大阪府立大学（最寄駅：大阪市営地下鉄御堂筋線なかもず駅）

〒599-8531 大阪府堺市中区学園町1番1号

明成化学工業株式会社（最寄駅：阪急西京極駅）

〒615-8666 京都市右京区西京極中沢町1番地

(3)研究者氏名

公立大学法人 大阪府立大学

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
白井 正充	大学院工学研究科 教授	④

【再委託先】

明成化学工業株式会社

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
橋本 貴史	技 研 共 同 開 発 プロジェクトチーム チームリーダー	①、②、③
西村 宏	技 研 共 同 開 発 プロジェクトチーム 研究員	①、②、③
岡野 将充	技 研 共 同 開 発 プロジェクトチーム 研究員	①、②、③
川上一裕	技 術 開 発 部 フッ素ケミカルグループ グループマネージャー	③
宮崎雅博	技 術 開 発 部 フッ素ケミカルグループ 研究員	③

1-3 成果概要

以下の4つの課題の研究開発を行い、以下の成果があった。

①低温硬化型繊維処理剤の開発

低温硬化型繊維処理剤の開発にあたって、1)ポリマーポリオールの開発、2)ポリイソシアネートの開発、3)ブロックドポリイソシアネートの開発を実施した。

今回導入した500L反応装置を使用してパイロットスケールでの製造を実施。113 kgのブロックドポリイソシアネート(溶剤系)を製造した。製造したブロックドポリイソシアネート(溶剤系)は、引き続き次の乳化工程、脱溶剤工程を行い、最終水系分散体とした。

開発したブロックドポリイソシアネートの安全性を評価するため、高分子安全性評価試験、Ames試験、経口毒性試験を実施した。ポリマー成分から水中へ一部溶出する成分が確認されたが、分析の結果、未反応の原料成分であることが分かった。また、Ames試験で陰性、経口毒性試験でLD₅₀値は2000 mg/kgを上回るという結論が得られたことから、有害性は低いと思われる。

②ブロックドポリイソシアネートの水系乳化・分散技術の開発

ブロックドポリイソシアネートを約150 nmの粒子径で分散する方法を開発した。また、今回導入した500L反応装置を使用して、パイロットスケールでの試作実施を行い、低温硬化型水系繊維処理剤約150 kgの製造を行った。試作した硬化剤は、ラボスケールで製造したものと同等の性状のものが得られた。

③物性評価

繊維用途の性能評価では、開発した硬化剤をはつ水加工に使用し、はつ水性の洗濯耐久向上効果を確認することで評価を行った。今回開発した低温硬化型繊維処理剤は、従来型硬化剤が内包する発がん性アミン類の発生問題を解決するだけでなく、性能面でも高機能化を実現しているため、現状の加工温度を30～40℃下げても現行性能の維持を可能とする。繊維素材の仕上げ加工に必要とされてきた高温処理に基づく環境負荷問題を改善するのに極めて効果的であることがわかった。また、一般的な衣料用繊維の耐久性向上用硬化剤としての用途だけでなく、特殊繊維素材である人工皮革の機能加工にも充分に応用できることがわかり、繊維素材分野の幅広い用途に対しても新規低温硬化型繊維処理剤の有用性が示唆された。

皮革用途の性能評価では、天然皮革にバインダーと顔料と硬化剤を併用して仕上げ処理し、摩擦堅牢度の評価を行った。現在使用されている安全性の低い硬化剤との比較を行った。その結果、ほぼ同等の性能を得ることができた。

タイヤコードの性能評価については、本事業で導入した設備を利用することで現実の加工に即した評価を実施できた。開発した硬化剤を従来の硬化剤と同一の加工条件でポリエステルタイヤコードに加工し、ゴムとの接着性について評価を実施した。今回実施した条件では、従来品からの性能向上は得られなかった。

④剥離が可能な熱硬化型接着剤の開発

分解機能を付与した熱硬化型のポリウレタン系接着剤を開発した。1液型の接着剤とするために、比較的低温（80～120℃）で脱ブロック反応が可能なブロックドポリイソシアネート CL-1 を一成分として用いた。アルコール成分として、200℃程度の加熱で分解する2官能アルコール（CL-2）を新規に開発した。CL-1 と CL-2 の混合系からなる樹脂は、酢酸エチルに可溶であった。このものは、80～200℃の加熱では、ブロックドポリイソシアネートの脱保護反応と脱保護反応で生成するイソシアネート基と CL-2 との反応により、ネットワーク構造を形成し、硬化した。硬化物は200℃程度までは安定であるが、210～220℃の加熱でネットワーク構造が分解し、溶剤に可溶になった。本研究で開発した樹脂は剥離型接着剤としての基本的特性を満たしているものであった。

1-4 当該プロジェクト連絡窓口

公立大学法人 大阪府立大学産学官連携機構 研究連携推進課 (担当:川口)

連絡先 Tel : 072-254-9107, 9124

Fax : 072-254-9874

〒599-8570 大阪府堺市中区学園町1番2号

第2章 本論

2-1 低温硬化型繊維処理剤の開発 【実施担当:明成化学工業㈱】

2-1 1. 本課題の研究内容

本研究開発では、ブロックドポリイソシアネートをベースとした低温硬化型繊維処理剤の開発を行う。

処理剤の分子設計は、性能面から、①低温でブロック剤が解離し、イソシアネートが再生すること。②再生するイソシアネートの活性が高いこと。③三次元架橋が可能であること。安全性面から、自然的作用による化学変化を生じにくく、生物の体内に蓄積されにくいことを狙い、④高分子化合物として設計する。

導入した 500L 反応装置を使用して、パイロットスケールでの試作実施まで行い実用化を目指す。合成方法、条件検討は明成化学工業㈱で行う。

開発する新規硬化剤が、安全性の高い化合物であることを確認するために、Ames 試験、経口毒性試験、ポリマー安全性評価試験を実施する

本検討で得られる低温硬化型繊維処理剤の性能評価については、2-3 の物性評価で述べる。

2-1 2. 本課題の成果

低温硬化型繊維処理剤は下記の通り開発を実施した。

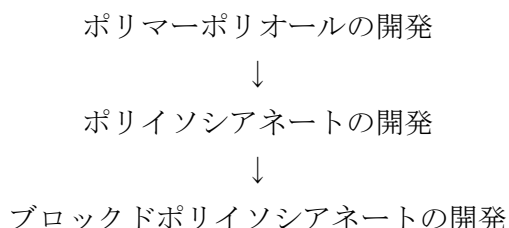


図 1

本事業で導入した 500L 反応装置(図 1)を使用してパイロットスケールでの試作を実施し、113 kg のブロックドポリイソシアネート(溶剤系)を製造した。製造したブロックドポリイソシアネート(溶剤系)は、引き続き次の乳化工程、脱溶剤工程を行い、最終水系分散体とした。

開発した低温硬化型繊維処理剤の安全性を評価するため、高分子安全性評価試験、Ames 試験、経口毒性試験を実施した。ポリマー成分から水中へ一部溶出する成分が確認されたが、分析の結果ポリマー成分の分解に起因するものではなく、未反応の原料成分であることが分かつ

た。また、Ames 試験で陰性、経口毒性試験で LD₅₀ 値は 2000 mg/kg を上回るという結論が得られたことから、有害性は低いと思われる。

2-2 ブロックドポリイソシアネートの水系乳化・分散技術の開発

【実施担当:明成化学工業㈱】

2-2 1. 本課題の研究内容

乳化・分散するための界面活性剤の種類や量を検討し、ブロックドポリイソシアネートの水系乳化・分散技術を開発する。製造された水系分散体が 40℃で 1 ヶ月間静置して、沈降物、浮遊物がない程度の製品安定性を有することを目標とする。

導入した 500L 反応装置を使用して、パイロットスケールでの試作実施まで行い実用化を目指す。

2-2 2. 本課題の成果

ブロックドポリイソシアネートを約 150 nm の粒子径で分散する方法を開発した。ラボスケールで製造した低温硬化型水系繊維処理剤を 40℃で 1 ヶ月静置し、沈降物、浮遊物の有無を確認した。その結果、沈降物、浮遊物は存在しないことが分かった。

また、今回導入した 500L 反応装置を使用して、パイロットスケールでの試作実施を行い、低温硬化型水系繊維処理剤約 150 kg の製造を行った。試作した硬化剤は、ラボスケールで製造したものと同等の性状のものが得られた。

2-3 物性評価 【実施担当:明成化学工業㈱】

2-3 1. 本課題の研究内容

新規に開発した低温硬化型繊維処理剤の性能評価を、各分野の評価方法で明成化学工業㈱にて実施する。

1.1. 低温硬化型繊維処理剤による繊維のはっ水加工耐久性向上効果

はっ水剤に開発した低温硬化型繊維処理剤を併用して繊維加工を行い、加工布の①はっ水性、②洗濯耐久性、③摩擦堅牢度について評価を実施する。

現状加工されている温度から、20~30℃下げることが可能かどうか評価を行い、開発した硬化剤の有効性を確認する。

繊維素材として、合繊繊維のポリエステル布、ナイロン布と天然繊維の綿布から成る一般衣料用布帛、高感性衣料の素材として使用されているマイクロファイバー、人工皮革を使用する。

1.2. 低温硬化型繊維処理剤による皮革の染色堅牢度向上効果

天然皮革の仕上げ工程で使用するバインダーと顔料からなる塗料に開発した低温

硬化型繊維処理剤を併用して天然皮革の塗装を行い、摩擦堅牢度の評価を実施する。

従来使用されている毒性の高い水系硬化剤と性能比較を行い、開発した硬化剤の有効性を確認する。

1.3. 低温硬化型繊維処理剤によるタイヤコードとゴムとの接着性向上効果

硬化剤を使用した一般的なタイヤコード用の加工浴で、ポリエステルタイヤコードを加工し、接着処理されたタイヤコードを得る。擬似的にタイヤ内部の状態を再現するために JIS L1017 : 2002「化学繊維タイヤコード試験方法」や ASTM D4393-04「Standard Test Method for Strap Peel Adhesion of Reinforcing Cords or Fabrics to Rubber Compounds」に規定されているタイヤコード・ゴム埋め込み試験片（3種類、それぞれ T テスト用試験片・コード剥離テスト用試験片・布帛剥離テスト用試験片とする）を、今回導入した試験用加硫成型機とモールドを使用して作成する。今回導入したオートグラフで作成した試験片の接着力測定を実施する。

従来使用されている硬化剤と性能比較を行い、開発した硬化剤の有効性を確認する。

2-3 2. 本課題の成果

2.1. 低温硬化型繊維処理剤による繊維のはっ水加工耐久性向上効果

(使用薬剤)

はっ水加工剤 : フッ素系はっ水剤

併用硬化剤 : 従来品*

今回開発した新規硬化剤

*従来品…耐久性向上剤として日本国内のみならず海外市場においても使用実績があるが、近年本硬化剤で処理された布帛から発がん性アミンが検出される場合があり問題となっている。

はっ水加工した布帛の性能評価は、下記のように行った。

(はっ水性試験評価法)

加工試験布について、JIS L1092-98 6.2 に記載のスプレー法にしたがってはっ水性を評価した。はっ水性は表 1 に示す等級で表し、このはっ水性等級が大きいほどはっ水性が高いことを示す。図 2 に湿潤状態の比較見本を示す。

測定は加工初期と洗濯処理後の試験布について評価した。

表 1

はっ水度	湿潤状態
5	表面に湿潤や水滴の付着がないもの
4	表面に湿潤しないが、小さな水滴の付着を示すもの
3	表面に小さな個々の水滴状の湿潤を示すもの
2	表面の半分に湿潤を示し、小さな個々の湿潤が布を浸透する状態を示すもの
1	表面全体に湿潤を示すもの

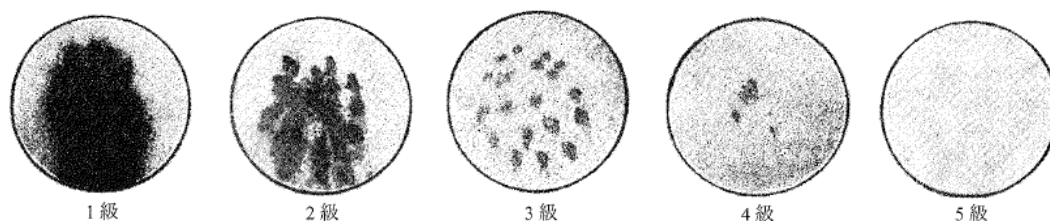


図 2 湿潤状態の比較見本

(はっ水性の洗濯耐久性の評価法)

加工試験布の耐久性能は洗濯20回後のはっ水性を測定することで評価した。

洗濯 (HL) はJIS L1092-98 5.2 a) 3) C法に準じて行う。洗濯後に試験布を自然乾燥またはタンブラー乾燥(66℃×40分)し、はっ水性を評価する(洗濯20回後自然乾燥はHL-20(N)、タンブラー乾燥はHL-20(T)と表示)。

(摩擦堅牢度の評価法)

加工試験布について、JIS L0849-96 II形に記載の学振形摩擦試験機を用いて摩擦堅牢度を評価した。なお、摩擦堅牢度は乾燥試験と湿潤試験の2条件で測定をおこなった。

摩擦後の摩擦用白綿布の着色の程度を汚染用グレースケールと比較して堅牢度を判定する。等級は1~5級で判定し数値が大きいほど汚染が少ないことを示す。

2.1.1. 一般衣料用繊維のはっ水加工における性能評価

一般衣料用素材としては代表的な合繊繊維であるポリエステル布とナイロン布および天然繊維として綿布を用いて試験評価をおこなった。具体的にはそれぞれポリエステルトロピカル布(染色済み布)、ナイロンタフタ布(染色、フィックス処理済み布)、綿ブロード布(染色済み布、フィックス未処理)を使用し、開発した低温硬化型繊維処理剤によるはっ水加工の洗濯耐久性向上効果について評価を行った。

布帛の加工は各評価用布帛を試験液に浸漬し、マングル(処理液を布帛に均一に浸透させるための絞りローラー)で絞って、ウェットピックアップ120%(ポリエステル)、43%(ナイロン)、87%(綿)とし、ピンテナーを用いて110℃で90秒間乾燥し、所定の処理温度で1分間熱処理した後に加工布の性能を評価した(初期性能)。また、加工布を20回洗

濯処理した後の性能を測定することで耐久性の評価をおこなった。

なお、加工試験液の処方は表2のとおりである。

表2

No.	1	2	3
フッ素系はっ水剤 (g/L)	50	50	50
従来硬化剤 (g/L)		10	
開発硬化剤 (g/L)			10

図3~4に、表2の処方で合成繊維であるポリエステル布にはっ水加工を行い、耐久はっ水性を評価した結果を示す。

通常、一般衣料のはっ水加工は熱処理温度170℃の高温で加工されているが、その温度では開発した硬化剤が従来品と比較して優れた耐久性向上効果を示した。また、開発した硬化剤は130℃まで加工温度を下げた場合でも、従来品を170℃で加工したものと同等以上の耐久性向上効果を示した。

洗濯によりはっ水性が下がる理由として、①フッ素系はっ水剤の脱落、②フッ素系はっ水剤の配向の乱れがあげられる。

洗濯後タンブラー乾燥をする方が、自然乾燥するよりも高いはっ水性を示しているのは、洗濯によって乱れたフッ素系はっ水剤の配向が、タンブラー乾燥時の熱によって再配向するためと考えられる。

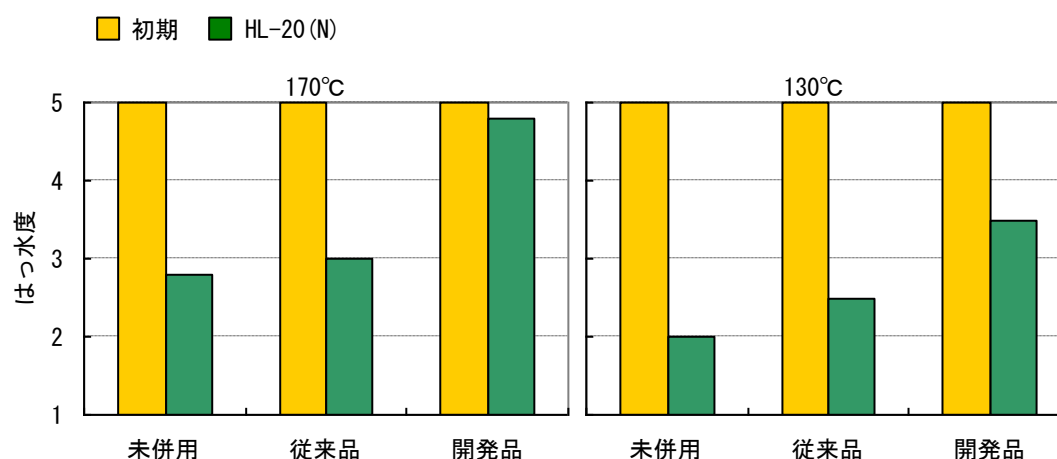


図3 PET布の耐久はっ水性 (洗濯後：自然乾燥)

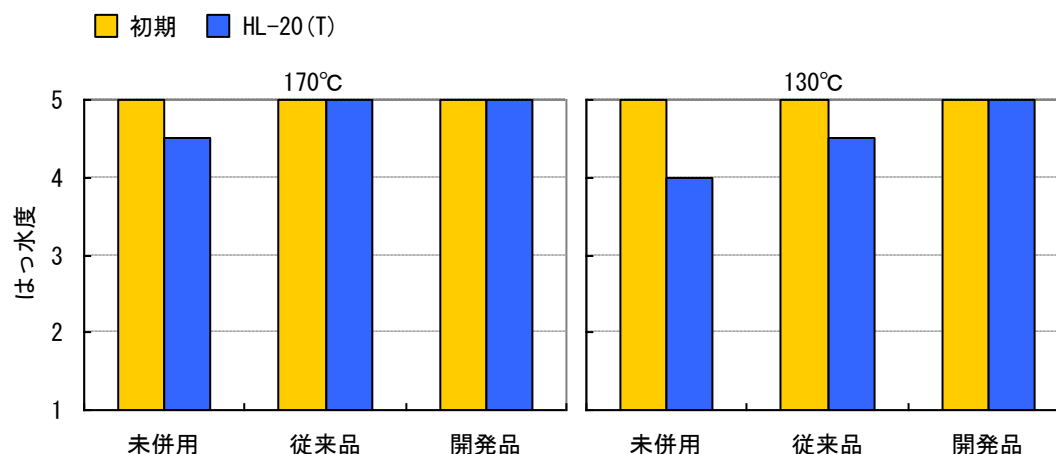


図4 PET布の耐久はっ水性（洗濯後：タンブラー乾燥）

図5~6に、表2の処方で合成繊維であるナイロン布にはっ水加工を行い、耐久はっ水性を評価した結果を示す。

熱処理温度170°Cの高温では、ポリエステルの場合と同様開発した硬化剤が従来品と比較して優れた耐久性向上効果を示した。また、洗濯後タンブラー乾燥をしたものについては、開発した硬化剤は130°Cまで加工温度を下げた場合でも、従来品で170°Cで加工したものより優れた耐久性向上効果を示した。

洗濯後、自然乾燥したものについては130°Cまで加工温度を下げると従来品よりは優れた耐久性向上効果を示しているものの、従来品で170°Cで加工したものより劣る結果となった。

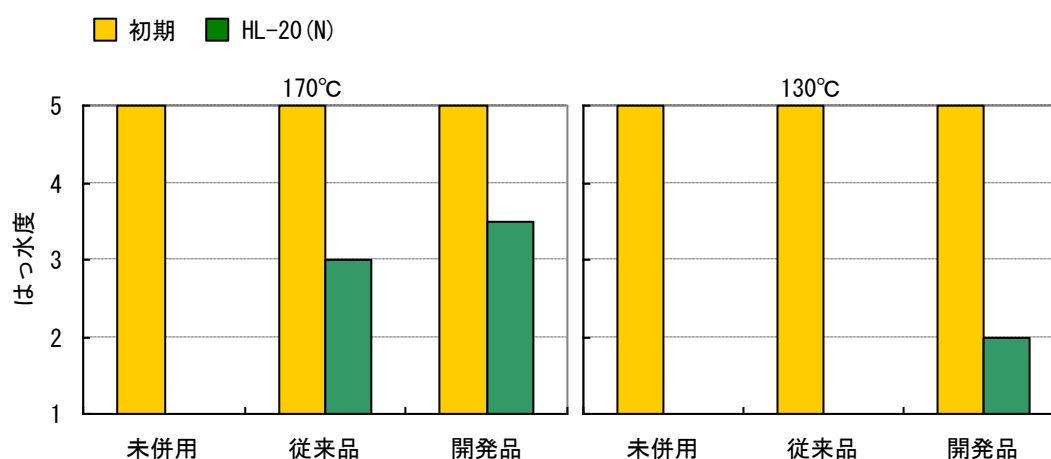


図5 Nylon布の耐久はっ水性（洗濯後：自然乾燥）

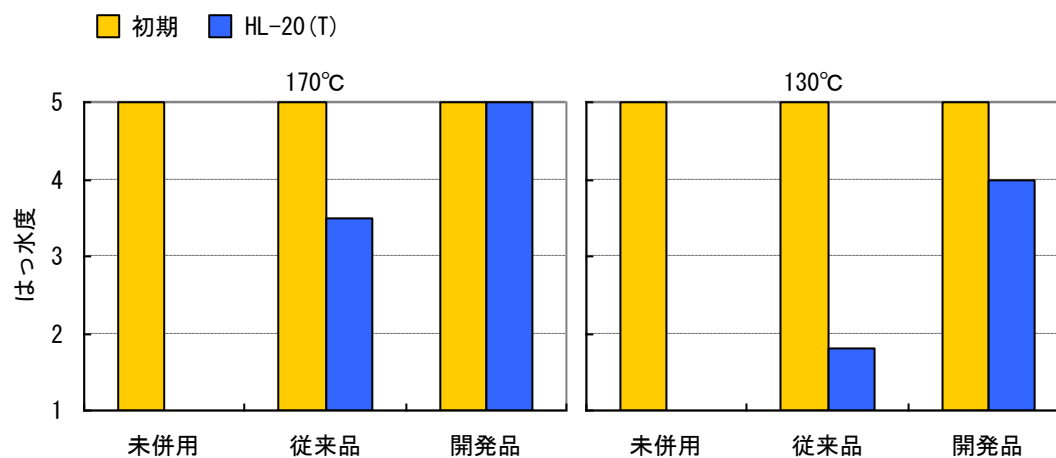


図6 Nylon布の耐久はっ水性（洗濯後：タンブラー乾燥）

図7~8に、表2の処方で天然繊維である綿布にはっ水加工を行い、耐久はっ水性を評価した結果を示す。

熱処理温度170°Cの高温では、従来品も十分な耐久性向上効果を示し、開発品と差異は見られないが、130°Cまで加工温度を下げると従来品は顕著に性能低下をおこすことが分かった。それに対し、開発品は130°Cでも高い耐久性向上効果を示した。

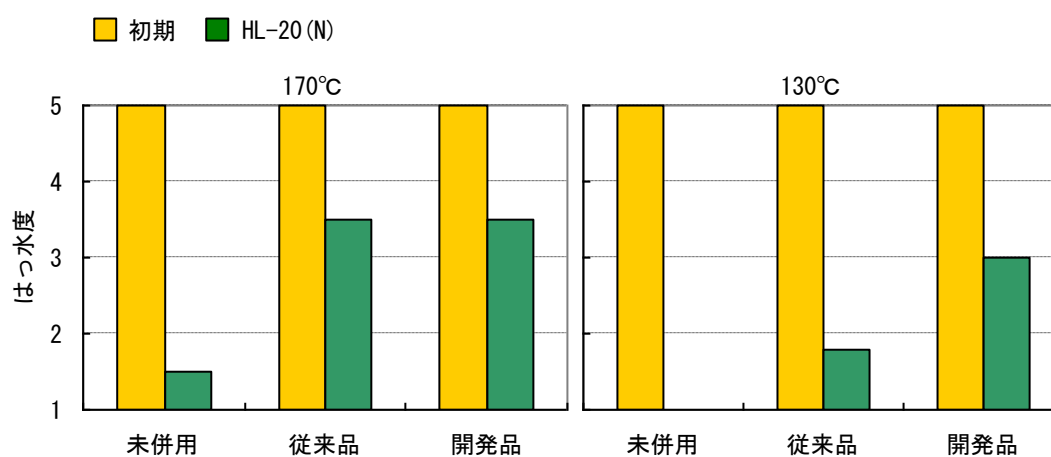


図7 Cotton布の耐久はっ水性（洗濯後：自然乾燥）

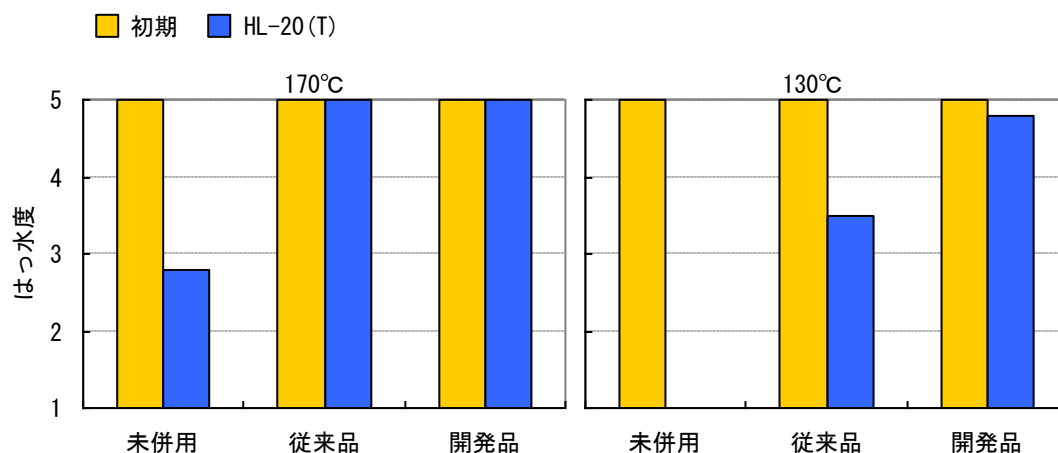


図8 Cotton布の耐久はっ水性（洗濯後：タンブラー乾燥）

一般的な衣料製品の目標はっ水耐久性は洗濯20回後のはっ水性が3級以上とされている。開発した低温硬化型水系繊維処理剤は、130℃という現行より30~40℃低い加工温度であっても、現状行われている加工(従来品 170℃加工)とほぼ同等以上の性能が得られ目標性能をクリアできることが確認できた。従って、開発した硬化剤を使用することで繊維処理を行う加工場でのエネルギーコストを低減できる可能性が示唆された。

2.1.2. マイクロファイバーのはっ水加工における性能評価

マイクロファイバーの加工は布帛を試験液に浸漬し、マングルで絞って、ウェットピックアップ39%とし、ピンテンターを用いて100℃で2分間乾燥し、所定の処理温度で2分間熱処理した後に加工布の性能を評価した(初期性能)。また、加工布を20回洗濯処理した後の性能を測定することで耐久性の評価をおこなった。はっ水加工に伴う染色堅牢度への影響は初期加工布の摩擦堅牢度の評価でおこなった。

なお、加工試験液の処方表は表3のとおりである。

表3

No.	1	2	3
フッ素系はっ水剤 (g/L)	80	80	80
従来硬化剤 (g/L)		10	
開発硬化剤 (g/L)			10

図9~10に、表3の処方でマイクロファイバーにはっ水加工を行い、耐久はっ水性を評価した結果を示す。また、摩擦堅牢度の評価結果を表4に示す。

現行のマイクロファイバーの熱処理条件である140℃で加工した場合、従来品でも目標値である洗濯20回後のはっ水度2級（自然乾燥条件）を得ることは可能であったが、堅牢度への影響は著しく湿摩擦堅牢度は3級まで低下した。本来、一般的な繊維製品の摩擦堅牢度の規格値は3-4級以上とされている場合が多く、このことから現状の加工では堅牢度の面で満足されていないことが窺い知れる。

一方、開発した硬化剤は140℃高温処理でも摩擦堅牢度への影響が少なく、耐久性も従来品より優れる結果であった。110℃の加工温度でも洗濯後タンブラー乾燥したものについては、従来品を140℃で加工したよりも優れた性能が発現された。一方、洗濯後自然乾燥したものについては、従来品よりは、はっ水耐久性は優れる結果であるものの、目標性能であるはっ水度2級を得ることは困難であった。

以上の結果から、マイクロファイバーのような摩擦堅牢度の低下を引き起こしやすい繊維素材の加工においては、新規低温硬化型水系繊維処理剤を使用することで従来品では得られない耐久性と高堅牢度を併せ持つ繊維製品の開発を可能とすることが示された。しかし、さらなる低温加工の実現には性能面での課題が残る結果であった。

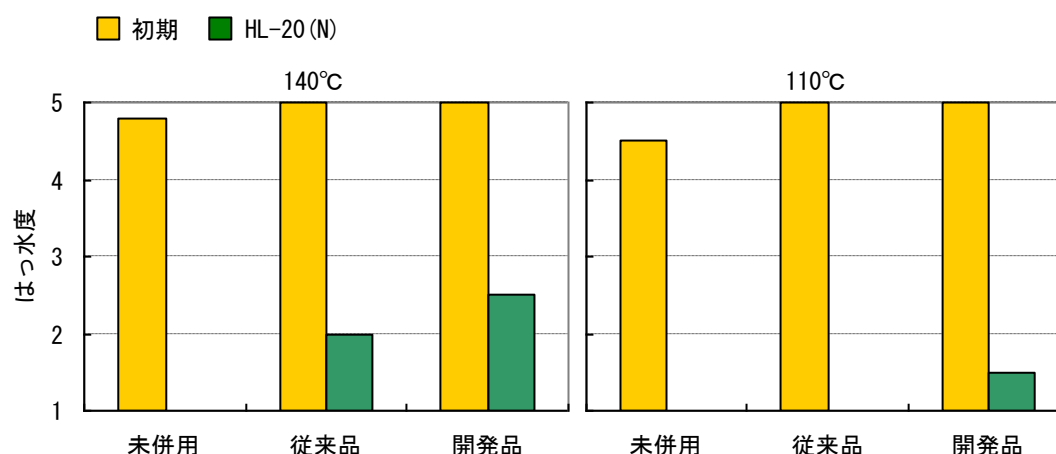


図9 Microfiberの耐久はっ水性（洗濯後：自然乾燥）

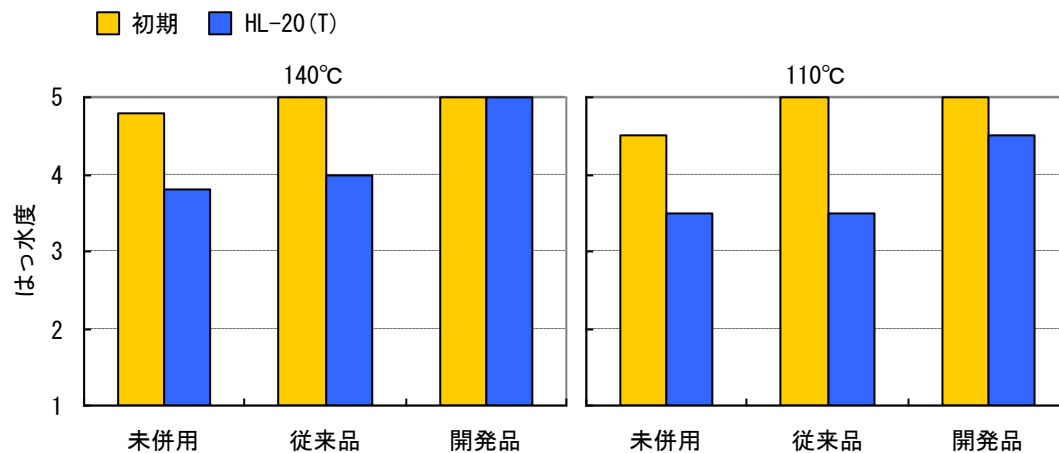


図10 Microfiberの耐久はっ水性（洗濯後：タンブラー乾燥）

表4

処理温度	条件	未併用	従来品	開発品	未加工
110°C	乾	4-5	4	4-5	4-5
	湿	4-5	4	5	5
140°C	乾	4	3-4	4-5	
	湿	4-5	3	5	

2.1.3. 人工皮革のはっ水加工における性能評価

人工皮革の加工は布帛を試験液に浸漬し、マングルで絞り、ウェットピックアップ43%とした。その後、ピンテナーを用いて100°Cで2分間乾燥し、所定の処理温度で3分間熱処理した後に加工布の性能を評価した(初期性能)。また、加工布を20回洗濯処理した後の性能を測定することで耐久性の評価をおこなった。はっ水加工に伴う染色堅牢度への影響は初期加工布の摩擦堅牢度の評価でおこなった。

なお、加工試験液の処方表は表5のとおりである。

表5

No.	1	2	3
フッ素系はっ水剤 (g/L)	80	80	80
浸透剤 (g/L)	0.5	0.5	0.5
従来硬化剤 (g/L)		10	
開発硬化剤 (g/L)			10

図11~12に、表5の処方で人工皮革にはっ水加工を行い、耐久はっ水性を評価した結果を示す。また、摩擦堅牢度の評価結果を表6に示す。

従来硬化剤は処理温度140℃の場合、洗濯20回自然乾燥条件ではっ水度2級をクリアすることができたが、摩擦堅牢度への著しい悪影響が現れる結果であり、実用面では問題となることが予測される。従来品では処理温度を110℃まで低下させても摩擦堅牢度の向上は見られず、今回使用した人工皮革に対しては適用が困難な結果となった。

一方、開発した低温硬化型水系繊維処理剤は110℃の熱処理でも従来品の140℃加工布と同等の性能が得られ、目標性能である洗濯20回後自然乾燥条件ではっ水度2級をクリアすることができた。また、低温処理の実施により摩擦堅牢度への影響はほとんど見られず、むしろ硬化剤未併用よりも優れる結果であった。このように開発した低温硬化型水系繊維処理剤は、はっ水性耐久向上効果に加え、摩擦堅牢度低下の抑制効果も併せ持つことがわかった。このことから人工皮革のような摩擦堅牢度の問題が起きやすく、素材の性質上処理温度が制限されるような繊維素材に対して、既存の硬化剤では不可能な高機能化を付与できる繊維処理剤であることが示唆された。

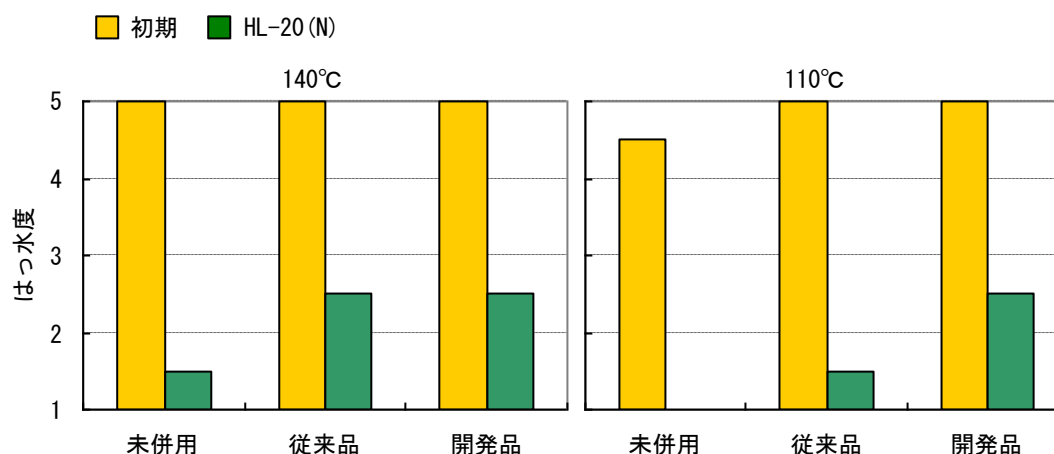


図11 人工皮革の耐久はっ水性（洗濯後：自然乾燥）

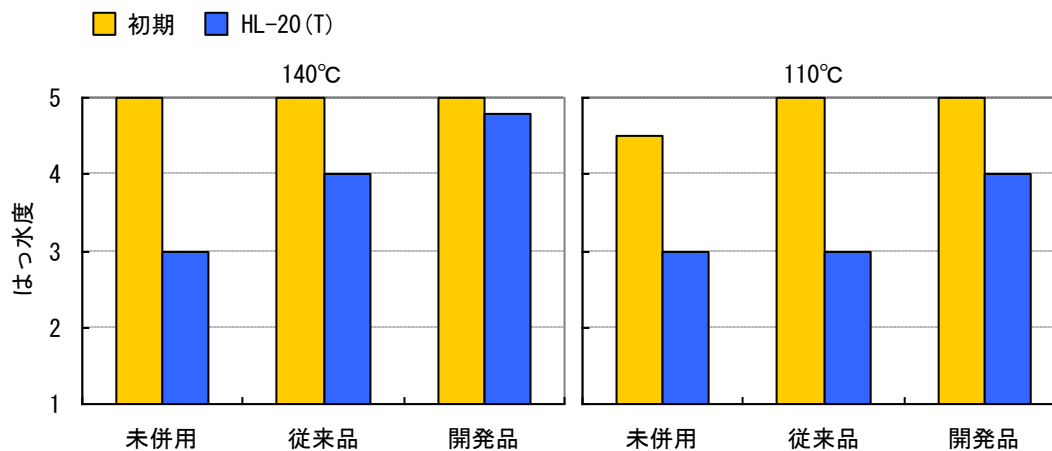


図12 人工皮革の耐久はっ水性（洗濯後：タンブラー乾燥）

表6

処理温度	条件	未併用	従来品	開発品	未加工
110°C	乾	3-4	3-4	4	4-5
	湿	3	2-3	3-4	3
140°C	乾	3	3-4	3	
	湿	2	2-3	3-4	

2.2. 低温硬化型繊維処理剤による皮革の染色堅牢度向上効果

(使用薬剤)

塗料 : アクリル、ポリウレタン系バインダー+顔料
併用硬化剤 : 従来品A*
従来品B**
今回開発した新規硬化剤

*従来品 A…低温硬化が可能で皮革の染色堅牢度向上のために用いられているが、近年本硬化剤で処理された皮革から発がん性アミンが検出される場合があり問題となっている。また、ブロック剤として使用している薬剤が非常に毒性が強く、加工作業者の皮膚にかぶれが生じるなどの問題がある。

**従来品 B…3.1.でも述べたはっ水加工で使用されているもの。

天然皮革の性能評価は、下記のように行った。

1. 塗料の調製

塗料(アクリル、ポリウレタン系バインダー+顔料) 5 g に、各種硬化剤を 0.3g 加える。

2. 天然皮革(加脂工程まで処理された牛皮)を約 15cm×5cm の大きさに裁断し、それより少し大きめの厚紙に表面が平らになるように引っ張りながら貼り付ける。

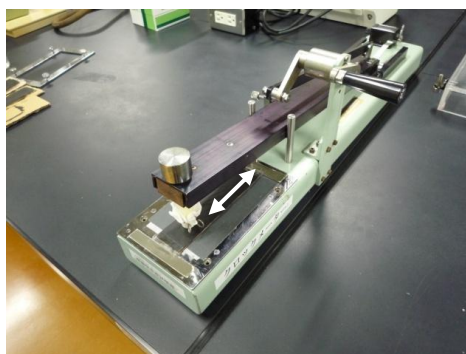


3. 塗料をハケで皮革に塗布する。一度塗った後、液が浸透するまで2,3分間おいてから、ムラがないように塗る(塗布量約 1g 程度)。塗った後しばらく室温にて液が浸透するのを待つ。



4. 配合液を塗布した皮革を 90℃に加温したオーブンで 10 分間熱処理を行う。熱処理後、室温まで放冷する。

5. クロックメーターを使用して、摩擦堅牢度試験を行う(JIS.L.0849:04 I 型に準ずる。荷重 9N、10 秒間で 10 回往復摩擦)。色移りを見る摩擦用白綿布は水に浸した後、十分に水切りを行ったものを用いる。



6. 10 回摩擦往復した後の白綿布への色移りを見て評価する。

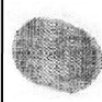
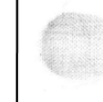


表 7 に試験結果を示す。

従来品 A は、硬化剤未併用に比べて染色堅牢度が向上していることが分かる。一方従来品 B では、全く向上していない。

今回開発した低温硬化型水系繊維処理剤では、従来品 A と同等の染色堅牢度向上効果を得ることができ、安全性の低い水系硬化剤から本研究開発で得られた安全性の高い水系硬化剤への転換が期待できる。

表 7

	(g)			
	1	2	3	4
塗料(バインダー+顔料)	5	5	5	5
従来品A		0.3		
従来品B			0.3	
開発品				0.3
90℃10分間 熱処理後 摩擦堅牢度試験				

*色移りが薄い方が良。

2.3. 低温硬化型繊維処理剤によるタイヤコードとゴムとの接着性向上効果

(使用薬剤)

硬化剤 : 従来品 A*

従来品 B**

従来品 C***

今回開発した新規硬化剤

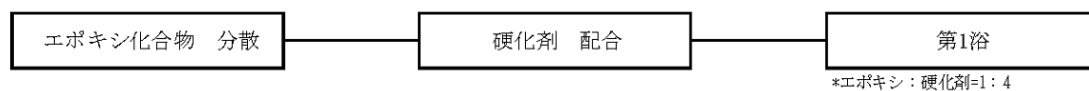
*従来品 A…3.2.で使用したもの。(性能は非常に高いが、毒性の問題から使用が控えられている)

**従来品 B…3.2.で使用したもの。一般的にタイヤコードの接着処理に使用されている。

***従来品C…一般的にタイヤコードの接着処理に使用されている。

タイヤコード(PET)及び布帛(PET)の接着処理については、図 13 のように第 1 浴、第 2 浴を調製し、図 14 に示す工程で加工を行った

◇第1浴調製フロー



◇第2浴調製フロー

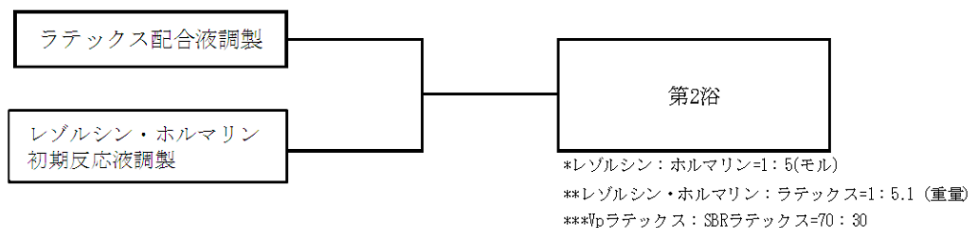
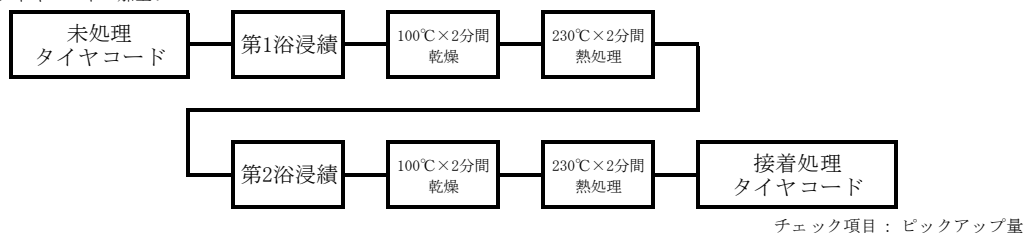


図 13 加工浴調製フロー

◇タイヤコード 加工フロー



◇布帛 加工フロー

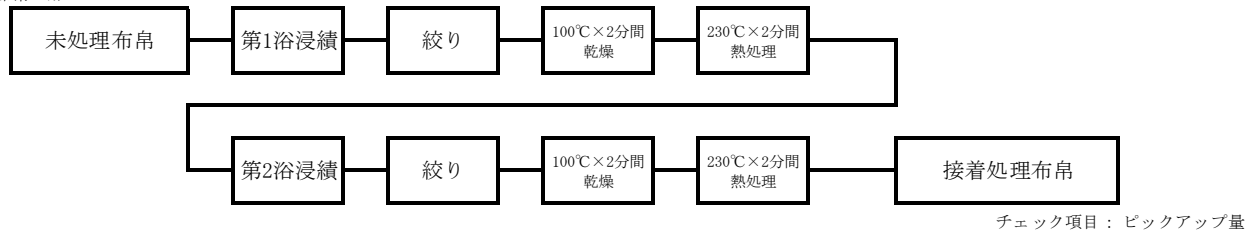
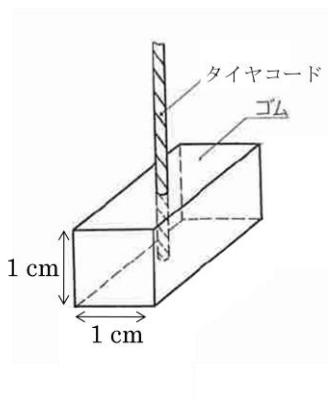


図 14 加工フロー

(T テストによる接着力評価)

コードを接着処理後、本事業で導入したモールドと試験用加硫成型機を使用して図 15 の埋込試験片を作成する。



コードのゴム中の埋込長 : 1 cm

図 15 埋込試験片

埋込試験片成型条件としては、下記の 2 種の条件で行った。

1. 加硫条件 150℃×30 分

(ゴム・繊維複合材料として製造された直後の状態を想定 = 初期接着)

2. 加硫条件 180℃×60 分

(過酷な条件で使用され続けゴムが劣化した状態を想定 = 耐熱接着)

接着力の測定には、本事業で導入したオートグラフ を使用し、埋込試験片から 300 mm/min でコードを引き抜き、この時の最大応力を測定する。(コード埋込長 1cm あたりを引き抜く力に換算)

測定結果を表 8 に示す。

表 8 T テスト

	初期接着力	耐熱接着力
硬化剤未添加	9.2 kgf/cm	5.5 kgf/cm
従来品 A	コード切れ*	5.1 kgf/cm
従来品 B	10.8 kgf/cm	5.9 kgf/cm
従来品 C	10.8 kgf/cm	6.4 kgf/cm
開発品	コード切れ*	3.2 kgf/cm

*コード切れ…接着力が強いためゴムからコードが抜けず、タイヤコードの強力値に達して糸切れを起こした。

表 8 より耐熱接着条件では、いずれの硬化剤を使用しても接着力が低下している。耐熱接着条件では、開発品は硬化剤未添加よりも接着力の低下を起こしている。

しかし、従来硬化剤の中でも最も接着力に優れるとされている従来品 A についても良好な接着力が得られていない。

今回実施した加工条件は、従来品 C が使用されている条件を参考にしたものであり、加工浴中での硬化剤使用量や硬化剤の添加のタイミング(二浴目に硬化剤を添加する等)等の加工条件を今回開発した硬化剤を用いて、今後検討していく必要がある。

(コード剥離テストによる接着力評価)

コード剥離テストは、ゴム中に埋め込まれたタイヤコードをゴムから引き剥がす際の接着力を測定する試験法である。コードを接着処理後、本事業で導入したモールドと試験用加硫成型機を使用してテスト試験片を作成する。(図 16)

1 サンプルあたり 7 本のコードが埋め込まれた試験片のうち両端の 1 本ずつを除く 5 本のコードを 300 mm/min で引き剥がすのに必要な剥離力を求め、コード 1 本あたりの剥離力に換算して数値化する。

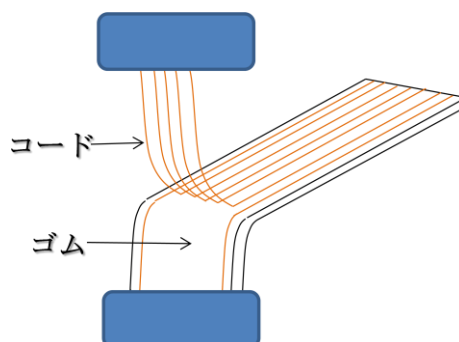


図 16 コード剥離テスト

テスト試験片成型条件としては、下記の 2 種の条件で行った。

1. 加硫条件 150℃×30 分
(ゴム・繊維複合材料として製造された直後の状態を想定 = 初期接着)
2. 加硫条件 180℃×60 分
(過酷な条件で使用され続けゴムが劣化した状態を想定 = 耐熱接着)

測定結果を表 9 に示す。

表 9 コード剥離テスト

	初期接着力	耐熱接着力
硬化剤未添加	0.3 kgf/コード	0.2 kgf/コード
従来品 A	0.8 kgf/コード	0.2 kgf/コード
従来品 B	2.0 kgf/コード	0.2 kgf/コード
従来品 C	1.9 kgf/コード	0.3 kgf/コード
開発品	0.7 kgf/コード	0.2 kgf/コード

コード剥離テストについても T テスト同様、いずれも耐熱接着条件では接着力が低下している。初期接着については、今回開発した硬化剤と従来品 A は従来品 B、C と比較して低い値が出ている。しかしながら、従来品 A は従来硬化剤の中でも最も接着力に優れるとされている硬化剤である。

今回実施した加工条件は、従来品 C が使用されている条件を参考にしたものであり、加工浴中での硬化剤使用量や硬化剤の添加のタイミング(二浴目に硬化剤を添加する等)等の加工条件を今回開発した硬化剤を用いて、今後検討していく必要がある。

(布帛剥離テストによる接着力評価)

布帛を接着処理後、本事業で導入したモールドと試験用加硫成型機を使用してテスト試験片を作成する。(図 17)

ゴムの両面を布帛で挟み込んだサンドイッチ状のゴム埋込試験片を 1 インチの幅で切断してゴムから布帛を 300 mm/min で引き剥がすのに必要な剥離力を測定する。そして剥離に要した力を幅 1cm あたりに換算して数値化を行う。

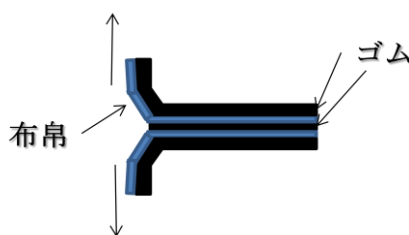


図 17 布帛剥離テスト

テスト試験片成型条件としては、下記の 2 種の条件で行った。

1. 加硫条件 150℃×30 分
(ゴム・繊維複合材料として製造された直後の状態を想定 = 初期接着)
2. 加硫条件 180℃×60 分
(過酷な条件で使用され続けゴムが劣化した状態を想定 = 耐熱接着)

測定結果を表 10 に示す。

表 10 布帛剥離テスト

	初期接着力	耐熱接着力
硬化剤未添加	1.6 kgf/cm	1.3 kgf/cm
従来品 C	3.2 kgf/cm	1.3 kgf/cm
開発品	3.0 kgf/cm	1.0 kgf/cm

布帛の剥離試験についても、硬化剤により接着力向上効果は確認できたが耐熱接着力を向上させるという点においては達成できておらず、加工からの種々の条件検討による最適な測定方法の確立が必要になると思われる。

2-4 剥離が可能な熱硬化型接着剤の開発 【実施担当:大阪府立大学】

2-4 1. 本課題の研究内容

汎用用途において利用が可能な易剥離型接着剤を開発する。被着体としては化繊布やプラスチックをターゲットにし、80℃程度の比較的低温で硬化接着するが、160～220℃程度の温度で容易に剥離できる接着剤を設計・開発する。接着剤用の熱硬化樹脂に高温加熱での分解機能を付与する。分解型熱硬化樹脂としては、熱硬化型ウレタン樹脂を設計する。この系では常温での自然硬化を除くために、イソシアネートは安定化した形（ブロックドイソシアネート）で用いる。従来のブロックドイソシアネートのブロック剤を解離させるためには 140℃程度あるいはそれ以上の高温での加熱が必要である。本研究で開発を目指す、解離温度が比較的低温で解離するブロック剤を使用し、比較的低温での熱硬化接着と高温での剥離能を有する接着剤を開発する。熱分解が可能な多官能アルコールを新規に開発して利用する。本課題で開発する剥離型接着剤の概念を図 18 に示す。

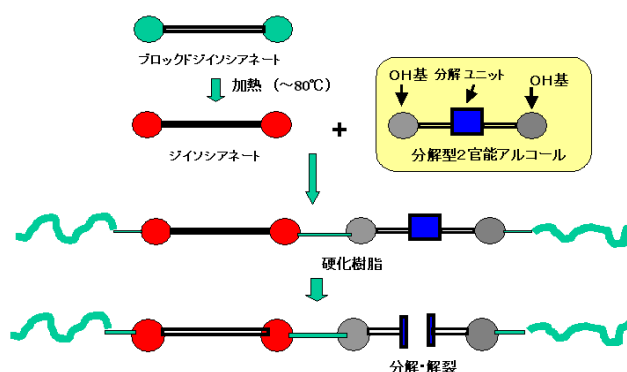
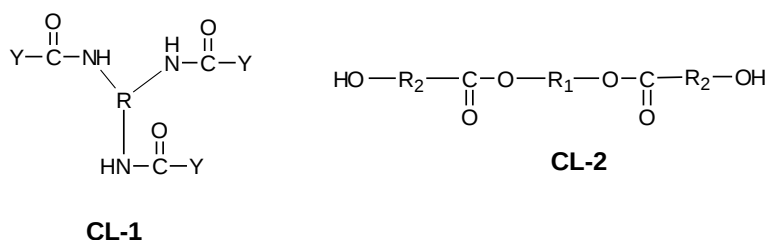


図 18 剥離型接着剤の概念

2-4 2. 本課題の研究成果

分解型硬化樹脂は、ブロックダイソシアネートと分解能を有する 2 官能アルコールから調製した。ブロックダイソシアネート CL-1（明成化学工業㈱で開発）は 80～120℃で熱分解して、多官能イソシアネートを遊離するものを用いた。また、構成成分である熱分解型 2 官能アルコール CL-2 は本研究で新規に開発した。



2.1. CL-2 および CL-1/CL-2 系樹脂の熱分解特性

熱分解型 2 官能アルコール（CL-2）の熱重量分析（TG/DTA）測定を行い、耐熱特性を評価した。図 19 に示すように、CL-2 の熱分解温度 T_d は、227 °C であった。

CL-1/CL-2 混合系の熱分解特性を熱重量分析（TG/DTA）で評価した。CL-1 のブロックダイシシアネートユニットと分解型アルコールの OH 基がモル比で等量になるように調整したサンプルを作製した。図 20 に示すように、100℃付近から、ブロックダイソシアネートの脱保護反応とそれに伴う保護基の系外への脱離を示唆する吸熱と僅かな重量減少が観察された。また、220℃付近では CL-2 ユニットの分解による吸熱ピークと、分解生成物の系外脱離による重量減少が見られた。熱分解により生成した低分子化合物は 350～400℃の加熱により、すべての成分が蒸発・飛散する事がわかった。

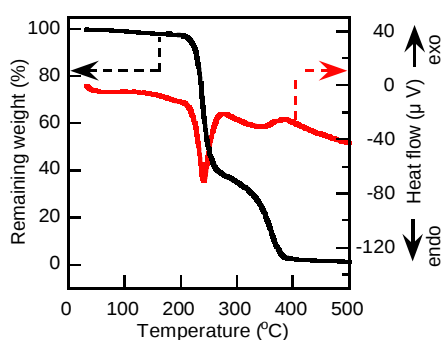


図 19 CL-2 の TG/DTA 曲線

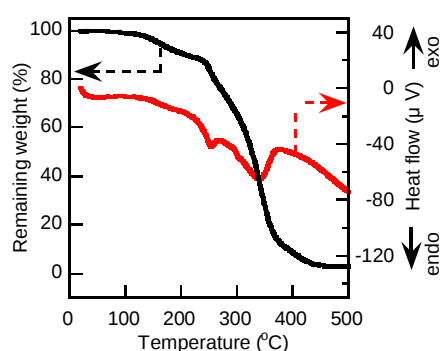


図 20 CL-1/CL-2 の TG/DTA 曲線

2.2. CL-1/CL-2 樹脂の熱硬化と熱分解と溶解特性

CL-1 のブロックダイソシアネートのモル数と分解型アルコール CL-2 の OH 基のモル数が等しくなるように仕込んだ CL-1 / CL-2 = 1 / 1 サンプル溶液をシリコン板上にバーキャストし、ホットプレート上、60 °C で 10 分間プリベイクした（サンプルの膜厚：1 ～2 μm）。得られたサンプルフィルムを所定温度で 10 分間加熱した後、アセトンに 10 分間浸漬した。アセトンに浸漬する前後の膜厚比から不溶化率を算出した。結果を図 21 に示す。加熱温度の上昇とともに不溶化率は上昇し、120 から 180°C の加熱で、不溶化率は 90 % に到達した。200°C 以上の加熱温度では、一旦不溶化率は減少するものの、240°C 以上の加熱では 90 から 100 % の不溶化率を示した。不溶化率が高い範囲ではポリウレタンネットワークが形成されており、高温域での不溶化率が減少する範囲では、ポリウレタンネットワークが分解して可溶性の線状ポリマーおよび低分子量の化合物が生成しているものと考えられる。

次に 140°C で 10 分間加熱し、得られた CL-1 / CL-2 = 1 / 1 熱硬化樹脂について、アセトンに 10 分間浸漬して溶解する成分を予め除去したサンプルを調製した。この硬化膜サンプルを所定の温度で 10 分間加熱した。その後、アセトンに 10 分間浸漬した。浸漬前後の膜厚比より残膜率を算出した。結果を図 22 に示す。硬化薄膜の分解による可溶可は 200°C 付近から始まり 210-220°C の範囲では完全可溶化が達成できた。

210 から 220°C の加熱で硬化樹脂薄膜（140°C 10 分で硬化、膜厚：1～2 μm）はアセトンに完全に可溶化したので可溶化に要する加熱時間を調べた。220°C の加熱では 3 分程度の短時間の加熱で硬化樹脂はアセトンに完全に溶解する事がわかった（図 23）。

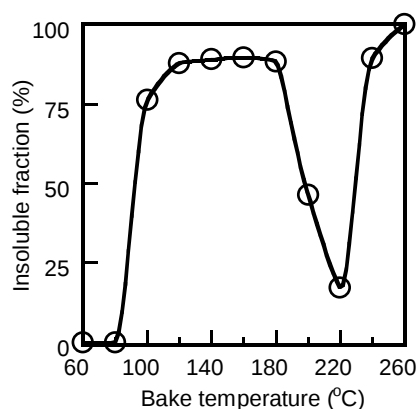


図 21 CL-1/CL-2 薄膜の熱不溶化

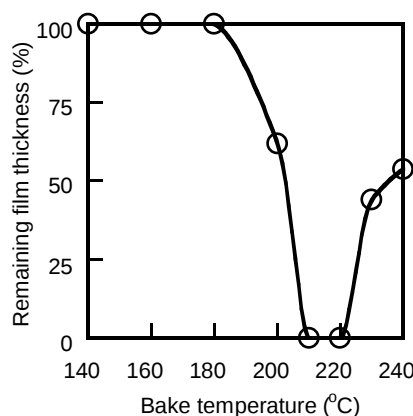


図 22 CL-1/CL-2 熱硬化薄膜の可溶化

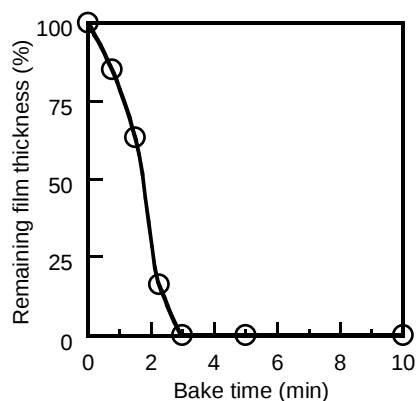


図 23 CL-1/CL-2 熱硬化薄膜の可溶化に要する加熱時間

2.3. 樹脂薄膜の熱硬化・分解時の表面形状

当該樹脂の硬化・分解時の表面形状の観察を行った。官能基比で当量となるように仕込んだ CL-1 / CL-2 = 1 / 1 サンプル溶液をシリコン板上にバーキャストした。(a) ホットプレート上、60℃で 10 分間プリベイクした。(b) 得られた薄膜を、140℃で 10 分間加熱した。(c) アセトンに 10 分間浸漬した。(d) 220℃で 10 分間加熱した。各操作における薄膜表面の光学顕微鏡写真を図 24 に示す。本実験条件においては、いずれの操作によっても樹脂の表面の荒れや、樹脂成分の揮発によるクレーターの生成などなく、平坦な膜面が維持されることがわかった。

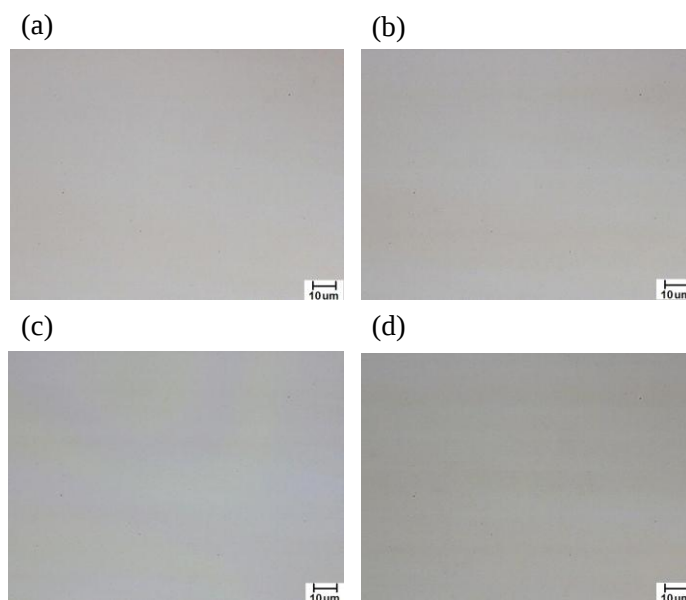


図 24 CL-1/CL-2 樹脂薄膜の熱硬化・分解時の表面形状。

2.4. 樹脂の熱硬化・熱分解機構

本研究で開発した CL-1/CL-2 ブレンド樹脂の熱硬化・熱分解機構は以下のように考えられる。80～140℃程度の比較的低い温度での加熱により、ブロックダイソシアネートからイソシアネートが遊離する。このものは、第 1 級のアールコールと反応しウレタン結合を形成する。ブロックダイソシアネート CL-1 は多官能体であるので、2 官能アールコール CL-2 との反応でネットワーク構造を形成し溶剤に不溶になる。このようなネットワーク構造体は、220℃程度の温度で加熱すると、CL-2 分子中の熱分解ユニットが解裂し、末端カルボキシル基と低分子量のオレフィンを生成する。ネットワーク体は末端にカルボキシル基を持つ星型オリゴマーとなり、溶剤に可溶になる。230℃以上の高温で加熱すると、一度溶解するようになった樹脂は、再度溶剤に溶けなくなった。これは、硬化樹脂の熱分解で生成した CL-1 成分由来のものは複数のカルボキシル基を有しており、このものの脱水反応により再度架橋構造が形成されるためである。しかしながら、350～400℃で加熱すると、すべての分解物を飛散させることができる。

第3章 全体総括

本プロジェクトは、約4ヶ月の期間ではあるが、それぞれの課題に対して積極的に取り組み、全体としては順調に推進することができた。

低温硬化型水系繊維処理剤の開発に関しては、パイロットスケールまでの製造を実施することができた。性能評価については、繊維用途、皮革用途、タイヤコード用途と複数の用途で実施した。用途によっては、良好な結果が得られており、実用化に向けてサンプルワークを実施していく。個々の主な成果としては、以下のとおりである。

低温硬化型水系繊維処理剤は、各工程においてラボスケールから、パイロットスケールへのスケールアップを実施し成功した。製造された水系乳化体は、40℃で1ヶ月間静置して、沈降物、浮遊物がない製品安定性を有した。

得られた低温硬化型水系繊維処理剤の安全性評価試験を実施した結果、ポリマー成分から水中へ一部溶出する成分が確認されたが、分析の結果、未反応の原料成分であることが分かった。また、Ames試験で陰性、経口毒性試験でLD₅₀値は2000 mg/kgを上回るという結論が得られたことから、有害性は低いと思われる。

繊維用途の性能評価では、開発した硬化剤をはつ水加工に使用し、はつ水性の洗濯耐久向上効果を確認することで評価を行った。今回開発した低温硬化型繊維処理剤は、従来型硬化剤が内包する発がん性アミン類の発生問題を解決するだけでなく、性能面でも高機能化を実現しているため、現状の加工温度を30～40℃下げても現行性能の維持を可能とする。繊維素材の仕上げ加工に必要とされてきた高温処理に基づく環境負荷問題を改善するのに極めて効果的であることがわかった。また、一般的な衣料用繊維の耐久性向上用硬化剤としての用途だけでなく、特殊繊維素材である人工皮革の機能加工にも充分に応用できることがわかり、繊維素材分野の幅広い用途に対しても新規低温硬化型繊維処理剤の有用性が示唆された。

皮革用途の性能評価では、天然皮革にバインダーと顔料と硬化剤を併用して仕上げ処理し、摩擦堅牢度の評価を行った。現在使用されている安全性の低い硬化剤との比較を行った。その結果、ほぼ同等の性能を得ることができた。安全性の低い水系硬化剤から本研究開発で得られた安全性の高い水系硬化剤への転換が期待でき、今後実加工での評価を実施していく。

タイヤコードの性能評価については、本事業で導入した設備を利用することで現実の加工に即した評価を実施できた。開発した硬化剤を従来の硬化剤と同一の加工条件でポリエステルタイヤコードに加工し、ゴムとの接着性について評価を実施した。試験結果からは、従来硬化剤から性能は向上していないように見える。しかしながら、今回実施した加工条件は従来硬化剤に最適化された条件であるため、開発した硬化剤についても最適な加工条件を今後検討し評価していこうと考えている。

剥離が可能な熱硬化型接着剤の開発においては、分解機能を付与した熱硬化型のポリ

ウレタン系接着剤を開発した。1 液型の接着剤とするために、比較的低温（80～120℃）で脱ブロック反応が可能なブロックドポリイソシアネート CL-1 を一成分として用いた。アルコール成分として、200℃程度の加熱で分解する 2 官能アルコール（CL-2）を新規に開発した。CL-1 と CL-2 の混合系からなる樹脂は、酢酸エチルに可溶であった。このものは、80～200℃の加熱では、ブロックドイソシアネートの脱保護反応と脱保護反応で生成するイソシアネート基と CL-2 との反応により、ネットワーク構造を形成し、硬化した。硬化物は 200℃程度までは安定であるが、210～220℃の加熱でネットワーク構造が分解し、溶剤に可溶になった。本研究で開発した樹脂は剥離型接着剤としての基本的特性を満たしているものであった。