

平成 22 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 23 年 9 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 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

2-1 低温硬化型繊維処理剤の製造プロセスの開発

2-1 1. 本課題の研究内容	10
2-1 2. 本課題の成果	10
2.1. 新たな製造プロセスの開発	10
2.2. 低温硬化剤の性能	10
2.3. パイロットスケールの検討	15

2-2 低温硬化型繊維処理剤に併用する浸透剤の開発

2-2 1. 本課題の研究内容	16
1.1. 浸透剤の合成	16
1.2. 一般衣料用繊維素材の加工に対する浸透剤の効果	16
1.3. マイクロファイバー素材の加工に対する浸透剤の効果	16
1.4. 天然皮革の加工に対する浸透剤の効果	16
1.5. タイヤコードの加工に対する浸透剤の効果	17
2-2 2. 本課題の成果	17
2.1. 浸透剤の合成	17
2.2. 一般衣料用繊維素材の加工に対する浸透剤の効果	19
2.3. マイクロファイバー素材の加工に対する浸透剤の効果	21
2.4. 天然皮革の加工に対する浸透剤の効果	24
2.5. タイヤコードの加工に対する浸透剤の効果	25

2-3 接着加工技術の開発

2-3 1. 本課題の研究内容	28
2-3 2. 本課題の成果	28
2.1. エポキシ化合物及びラテックスの最適化	30
2.2. 更に性能を向上させる添加剤の検討	31
2.3. 加工条件の検討	33

2-4 シリコン化合物とのハイブリッド化による風合い改善	
2-4 1. 本課題の研究内容	35
2-4 2. 本課題の成果	35
2-5 二重結合を有する化合物とのハイブリッド化による接着性能向上	
2-5 1. 本課題の研究内容	38
2-5 2. 本課題の成果	38
2-6 低温剥離型接着剤の開発	
2-6 1. 本課題の研究内容	41
2-6 2. 本課題の成果	41
2.1. CL-1/CL-2樹脂の熱硬化と熱分解	42
2.2. 樹脂の接着剤としての検討	43
第3章 全体総括	44

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

近年、繊維加工の分野ではデザインや色等の外見的な価値、素材の耐久性、染色堅牢度といった昔ながらの価値に加えて、抗菌、消臭、抗アレルギー、撥水、防汚といった機能性を持たせた商品開発が行われている。このような機能性に洗濯耐久性を持たせるために、硬化剤が使用されている。

従来の硬化剤では、160℃～180℃の高温処理をしなければ十分な性能が発揮できず多くのエネルギーを必要とするため環境負荷が大きい。現在、低温で性能が発揮できる硬化剤も開発されているが、それらは安全性に乏しく、人体に有害であり、繊維加工業者にとって使いにくいものである。また、有機溶剤系の処理剤が用いられる場合があるが、揮発性有機化合物(VOC)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ため、水系の処理剤が望まれている。

日本の衣料分野では極細繊維であるマイクロファイバーを素材と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に機能加工を行っている。この場合、マイクロファイバーの特性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う。このためマイクロファイバー素材に対しては低温での機能加工が必須である。

また、耐久性向上のために硬化剤を使用することで、繊維の風合いは粗硬化する傾向を示し、高感性衣料製品においては、その商品価値の喪失に繋がる。通常、硬化剤の加工浴に柔軟剤を併用するような単純な薬剤配合による風合い改善方法で対応しているが、柔軟効果は不十分である上に機能剤の性能を阻害してしまう問題がある。

このような背景から、安全性が高く低温でも性能を発揮すると共に加工に伴う風合の粗硬化を抑制した新規な硬化剤の開発が求められている。

マイクロファイバーを素材とした特殊繊維素材としては人工皮革があるが、優れた風合や適度な通気性と保温性をもつ反面、機能加工時に非常に濡れ難い問題がある。このような濡れ難い繊維素材の機能加工では、機能剤の性能を最大限発揮させるために濡れ性を上げる目的で水溶性溶剤が使用されている。しかし、イソプロピルアルコール等の水溶性溶剤は浸透効果が低く、加工浴中へ多量に添加しなければならず、VOC発生により環境悪化の原因になっている。このため新規な低温硬化剤の開発に加え、その性能を効率的に発現させるための最適な浸透剤の開発も必要とされている。

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御に直接関与する重要な保安部材と位置づけられている。

タイヤは、内部に補強用繊維(タイヤコード)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。

従来のポリエチレンテレフタレート (PET) 繊維表面処理技術では、耐熱接着性が不十分であり、トラックやバスといった乗用車より過酷な条件で使用される用途においては実用化されるに至っていない。

このため優れた耐熱接着力を発現できる新規な硬化剤の開発が求められている。また、そのような硬化剤の性能を最大限に引き出すための接着加工技術の開発も必要とされている。

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等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 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。

平成 21 年度戦略的基盤技術高度化支援事業で安全性が高く低温硬化性に優れたブロックドポリイソシアネートを開発し、様々な繊維用途の要求性能に対して優れた性能が得られることを見出している。今回、この低温硬化剤を幅広く展開するために新たな製造プロセスの開発及び併用する浸透剤の開発を行い、それらを用いた接着加工技術の開発、更なる高機能化の実現により低温硬化型繊維処理剤の実用化を加速することが期待できる。(低温硬化型繊維処理剤は、以下「低温硬化剤」と省略して記載する)

また、ブロックド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年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。剥離型接着剤を汎用用途に展開することは極めて重要な課題である。

(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製造プロセスの開発（明成化学工業株式会社）

我々は硬化剤を特定の分子設計とすることに加えて、反応時の処方と条件の検討による合理的な反応プロセス及び乳化プロセスを開発する。それによって2工程の短縮を行う。また、この製法による工業化を検討し、まずはパイロットスケールでの製造を完成させる。

② 低温硬化型繊維処理剤に併用する浸透剤の開発（明成化学工業株式会社）

水系硬化剤で処理を行う場合、効率的に作用させる目的で、浸透剤が使用される。一般には、イソプロピルアルコールなどの水溶性溶剤が多量に使用されるが、有害な揮発性溶媒であり臭気発生等の問題があるにもかかわらず、浸透性能は不十分である。一方、浸透剤に界面活性剤も使用できるが、界面活性剤の使用は別の性能面で不具合を起こす場合が多い。本検討では低温硬化剤に最適な浸透剤を開発する。

水系繊維処理剤を用いた加工は、加工する素材によって最適な処理剤の組成が異なるが、一般には実際に加工して性能を評価することにより組成を決めており、そのメカニズムは解明されていない。ここでは、素材の「濡れ性」に注目し、各素材に対する接触角の測定と加工浴の動的表面張力を測定することにより、本低温硬化剤で処理される際の状態を数値化することを試みる。また、この結果を性能評価と比較することにより、水系処理剤の開発指標とすることを試み、最適な低温硬化剤の組成や浸透剤の選定に応用する。

上記の検討により、浸透剤の併用効果で各分野において20%以上の性能向上を実現する。各分野での具体的な目標値は以下の通り。

（一般衣料）

通常より20～30℃低温で撥水加工を実施し、洗濯20回後の撥水性3-4級

（マイクロファイバー）

通常より20～30℃低温で撥水加工を実施し、洗濯20回後の撥水性2-3級、
摩擦堅牢度の影響なし

（天然皮革）

摩擦堅牢度 アジリジン系化合物と同等以上

(タイヤコード)

PET タイヤコードとゴムとの接着性 従来の接着力より 20%向上

③ 接着加工技術の開発(自動車分野) (明成化学工業株式会社)

PET タイヤコードの表面処理は一段階目にエポキシ化合物とブロックドイソシアネートで処理し、二段階目に RFL(レゾルシン・ホルマリン・ラテックス樹脂)で処理している。下記の通り薬剤処方について最適化を行い、性能評価を行う。

- ・ 本低温硬化剤に最適な、併用エポキシ化合物の選定および配合比率の検討
- ・ 本低温硬化剤に最適な、ラテックス樹脂の選定および配合比率の検討
- ・ 本低温硬化剤を用いた場合の、各処理工程の最適な薬剤濃度の検討
- ・ 本低温硬化剤を用いて、更に性能を向上させる併用薬剤の探索

上記の検討により、本低温硬化剤の接着性能を最大限に発揮させる加工技術を開発し、PET タイヤコードとゴムとの接着性を従来と比較して 10%向上させる。また、耐熱接着性を 10%向上させる。

④ シリコン化合物とのハイブリッド化による風合い改善(衣料、生活資材分野)
(明成化学工業株式会社)

硬化剤で処理すると硬くなるが、繊維製品には柔らかな風合いが求められる。低温硬化剤とシリコン化合物のハイブリッドエマルジョンを作成し、硬化剤でありながら柔軟な風合いに仕上がる薬剤を開発する。ここでは繊維の撥水処理について検討し、接着性能は撥水性の洗濯耐久性で評価し、柔軟性は風合測定機(ハンドルオメータ)で測定する。

上記の検討により、繊維に処理した際の柔軟性を風合測定機(ハンドルオメータ)の測定値で 20%向上させる。

⑤ 二重結合を有する化合物とのハイブリッド化による接着性能向上(自動車分野)
(明成化学工業株式会社)

ここではタイヤコードの接着処理について検討する。タイヤコード処理剤として、低温硬化剤と二重結合を有する化合物をハイブリッドエマルジョン化させ、硬化剤の接着性に、新たな接着ポイントを導入することで異なる 2つの硬化メカニズムを併せ持つ処理剤を製造する。二重結合を有する化合物とのハイブリッド化学品で PET タイヤコードを処理し、低温硬化剤単独で処理した PET タイヤコードとゴムとの接着性を比較して、ゴムとの接着性を 10%向上させる。

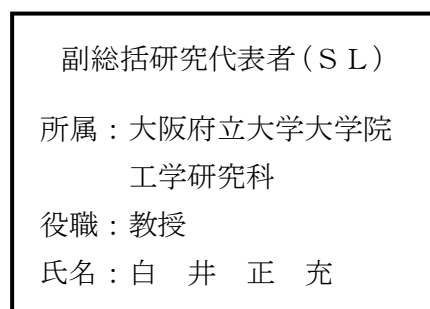
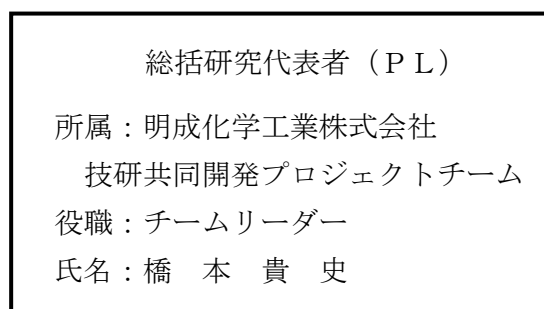
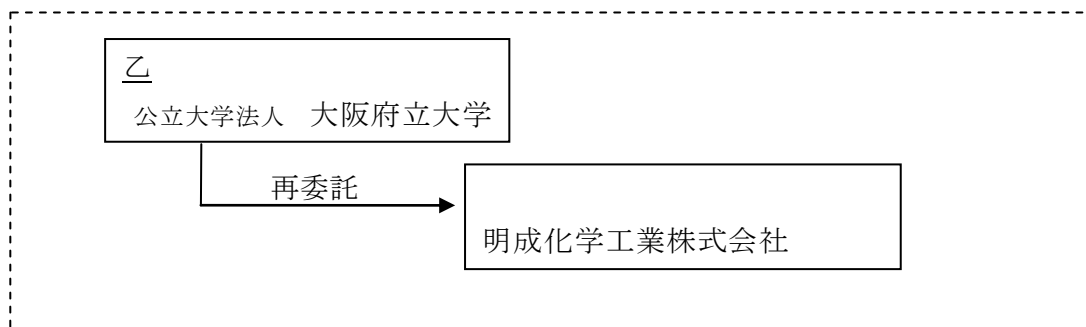
⑥ 低温剥離型接着剤の開発 (大阪府立大学)

多官能ブロックドイソシアネート化合物と分解型多官能アルコールを成分とする熱硬化樹脂を設計する。80℃付近の加熱でイソシアネートを遊離するブロックドイソシアネートは既に開発済みであり、本研究では酸触媒分解型多官能アルコールを開発する。硬化樹脂中に熱分解を起こさない光酸発生剤を含ませ、紫外線照射と

それに続く低温加熱で多官能アルコール分子の分解を通して硬化樹脂分解を引き起こさせる。樹脂の硬化と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、プラスチックに対する接着性能と低温剥離性能を評価する。

1-2 研究体制

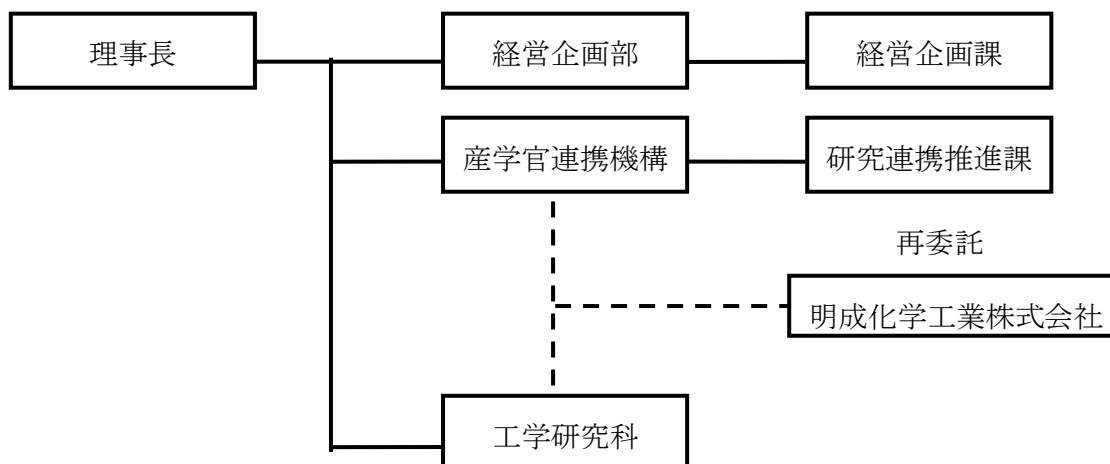
(1) 研究組織(全体)



(2) 管理体制

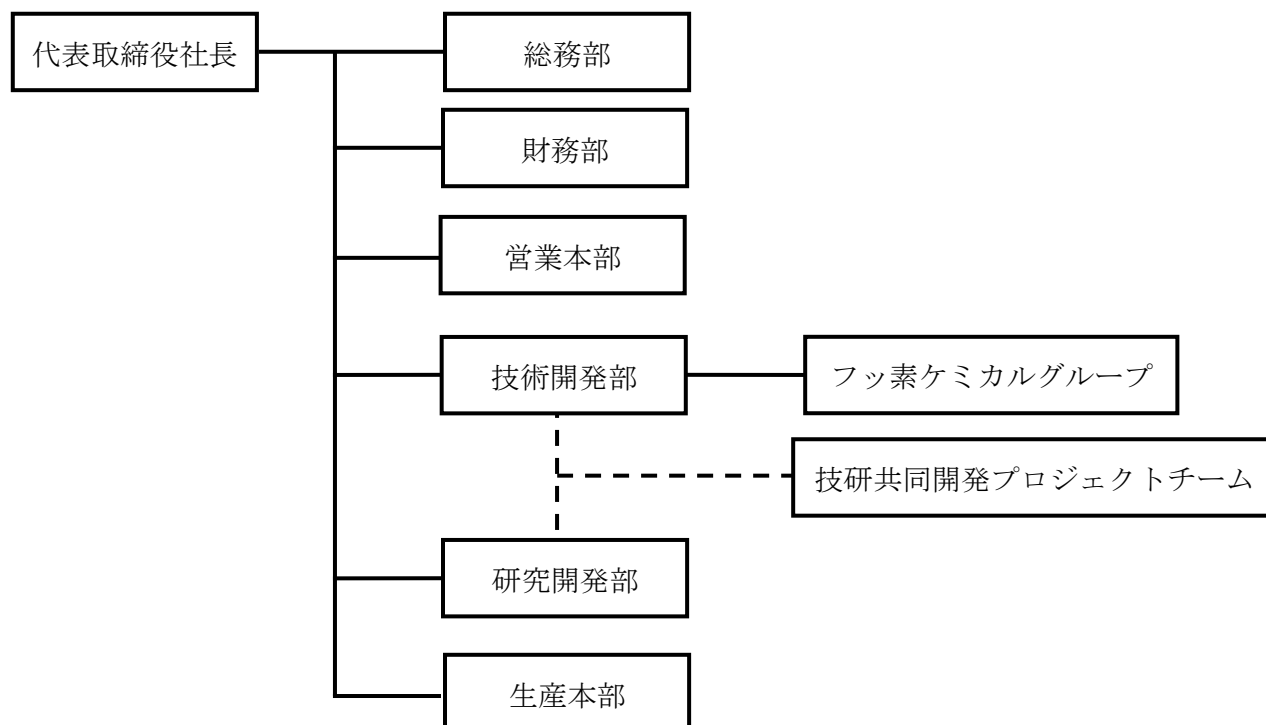
① 事業管理者

[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（最寄り駅：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 本社（最寄り駅：阪急京都線西京極駅）
〒615-8666 京都府京都市右京区西京極中沢町1番地

明成化学工業株式会社 津工場（最寄り駅：近鉄名古屋線久居駅）
〒514-0302 三重県津市雲出伊倉津町1358番地の1

(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	⑥
岡村 晴之	大学院工学研究科 助教	⑥

【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	①②③④⑤
西村 宏	技研共同開発プロジェクトチーム 研究員	①②③④⑤
岡野将充	技研共同開発プロジェクトチーム 研究員	①②③④⑤
高橋 政明	技研共同開発プロジェクトチーム 研究員	①②③④⑤
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	②④
宮崎雅博	技術開発部 フッ素ケミカルグループ 研究員	②④

1-3 成果概要

以下の6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製造プロセスの開発

低温硬化型繊維処理剤の製造プロセスの開発にあたって、反応プロセスと乳化プロセスで工程の削減を検討することにより合理的な製造プロセスの開発を実施した。本検討により従来の製造方法から2工程短縮することが可能となった。

また、新たなプロセスで開発した低温硬化剤は、撥水分野・天然皮革分野ともにプロセス変更前と同様、低温による処理で十分な性能を発揮した。この新たに開発した製造プロセスに基づきパイロットスケールでの試作を実施し、低温硬化剤708kgを得た。

②低温硬化型繊維処理剤に併用する浸透剤の開発

低温硬化剤に併用する浸透剤成分の合成を行い動的表面張力の測定から短時間での表面張力低下効果に優れる浸透剤の開発に至った。

各用途での低温硬化剤に対する開発浸透剤の併用効果を評価した。

衣料用途での性能評価は、低温硬化剤に開発浸透剤を併用して撥水加工を行い、撥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。また、各繊維素材に対する浸透剤液の接触角を測定することで濡れ現象について数値化することを試みた。その結果、ポリエステル極細繊維を素材とする人工皮革は非常に濡れ難い表面特性をもつことが数値的にも確認できた。このような濡れ難い人工皮革に対しては加工時に開発浸透剤を併用することで濡れ性が向上し、低温硬化剤の性能を効率的に発揮させることが可能となり目標性能である20%の性能向上を実現できた。また、現在使用されている低沸点溶媒系浸透剤の代替を可能とし揮発性有機化合物の削減が期待できる。

天然皮革用途での性能評価は、加工液に開発浸透剤を添加した結果、従来の毒性の強い硬化剤と同等の性能を示した。また、接触角の測定結果から開発浸透剤の添加によって天然皮革に対して濡れ性が向上することが分かった。一方でラボでの試験は、浸透力の差が摩擦堅牢度の評価に現れにくい条件であるため、開発浸透剤の添加有無によって性能に変化は観察されなかった。今後、実機加工のような加工速度の速い条件で開発浸透剤の効果を検証していくことを考えている。

タイヤコード用途での性能評価は、今回導入した自動接触角計及び自動表面張力計を用いて濡れ性を調査した。実際の加工浴で想定される200～300mSにおける表面張力はタイヤコードの加工で実績のあるアニオン性浸透剤と同等で、かつ加工トラブルの原因になる加工浴の泡立ちは抑えられていた。PETタイヤコードと未加硫ゴムとの接着力については、ラボの加工条件では加工スピードが遅く浸透力の差によって接着力の違いが観察されなかった。この点については、実機加工のような加工スピードのある条件下では浸透剤の濡れ性による性能が発揮されると思われる。

③接着加工技術の開発(自動車分野)

低温硬化剤のポリエステルタイヤコードに対する接着加工技術の開発を行った。低温硬化剤の性能を最大限引き出すエポキシ化合物とラテックス樹脂の選定、更に性能を向上させる併用薬剤の検討、加工条件(加工濃度、熱処理温度)を検討し、低温硬化剤に対する加工条件の最適化を行った。その結果、従来硬化剤よりも95%の耐熱接着力の向上を実現した。

④シリコン化合物とのハイブリッド化による風合い改善(衣料、生活資材分野)

低温硬化剤成分と柔軟性に優れたシリコン化合物とのハイブリッド化エマルジョンの開発を行った。開発したハイブリッド品の性能は衣料用繊維に対する撥水性の洗濯耐久向上効果及び柔軟性で評価を行った。この結果、硬化剤に柔軟剤を併用するような単純な薬剤配合では得られない柔軟性に優れた耐久加工を実現することができ、低温硬化剤の耐久性を保持した上で目標性能である 20%の風合い改善を達成することができた。

⑤二重結合を有する化合物とのハイブリッド化による接着性能向上(自動車分野)

低温硬化剤と二重結合を有する化合物とのハイブリッド化を検討し、ハイブリッドエマルジョンを得た。このハイブリッドエマルジョンの性能は、ポリエステルタイヤコードの加工浴にハイブリッド品を使用した場合のタイヤコードとゴムとの接着力で評価した。その結果、ハイブリッド品に新たな架橋ポイントを導入することで、低温硬化剤単独の加工処方に対して 48%の耐熱接着力の向上を実現できた。

⑥低温剥離型接着剤の開発

多官能ブロックダイソシアネート化合物と分解型多官能アルコールを成分とする熱硬化樹脂を設計した。ブロックダイソシアネートと分解型多官能アルコールを成分とした熱硬化樹脂を作成した。硬化樹脂中に、熱分解を起こさない光酸発生剤を含ませ、紫外線照射とそれに続く比較的低温での加熱(～140℃)による多官能アルコール分子の分解を通して硬化樹脂分解を引き起こさせた。樹脂の硬化と分解挙動を解析した。さらに、当該樹脂を接着剤として用いてポリアミドフィルムに対する接着性能と低温剥離性能を評価した。光照射および後加熱により接着力を低下させることができた。

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製造プロセスの開発 【実施担当：明成化学工業㈱】

2-1 1. 本課題の研究内容

本検討では、低温硬化剤の製造工程数を削減し合理的な製造プロセスを開発する。硬化剤を特定の分子設計とすることに加えて、反応時の処方と条件の検討による合理的な反応プロセス及び乳化プロセスを開発する。それによって2工程の短縮を行う。また、この製法による工業化を検討し、まずはパイロットスケールでの製造を完成させる。

2-1 2. 本課題の成果

2. 1. 新たな製造プロセスの開発

硬化剤を特定の分子設計とすることに加えて、反応条件と処方・触媒を検討することで、従来の製造方法では副反応によって制御できなかった反応が実施可能になった。また、特定の乳化剤や乳化条件の検討及び乳化方法の選択により、従来と同等の性状を持つ乳化体が得られた。この成果により、低温硬化剤の製造において従来から2工程を短縮した新たな製造プロセスが実現できた。

2. 2. 低温硬化剤の性能

新しい製造プロセスで製造した低温硬化剤の性能を確認した。撥水分野・天然皮革分野での性能確認を実施し、それぞれ下記に示す従来品に対して比較することで新たなプロセスで製造した低温硬化剤の性能を評価した。また、タイヤコード分野での性能については、2-3項で述べる。

撥水分野従来品：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。

天然皮革分野従来品：低温硬化が可能で天然皮革の染色堅牢度向上のために用いられているが、近年処理された天然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、熱処理の際に分解によって生じるブロック剤は毒性が高く、加工業者にとっては使用しにくいものである。

(一般衣料用繊維の撥水耐久向上効果)

[使用薬剤]

撥水加工剤として、フッ素系撥水剤を使用した。なお、撥水加工した布帛の性能評価は、下記のように行った。

[撥水性試験評価法]

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撥水性を評価した。なお、等級が大きいほど撥水性が高いことを示す。

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。

[撥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回後の撥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法に準じて実施した。

洗濯後、試験布をタンブラー乾燥(66°C×40分)し、撥水性を評価した(洗濯20回後タンブラー乾燥はHL-20(T)と表示)。

[一般衣料用繊維の撥水加工における性能評価]

一般衣料用素材として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、ピックアップ*約113%(ポリエステル)、約39%(ナイロン)、約87%(綿)とした後、ピンテーターを用いて110°C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。

* : ピックアップ : 加工液含浸後の生地重量増加分

なお、加工試験液の処方は以下のとおりである。

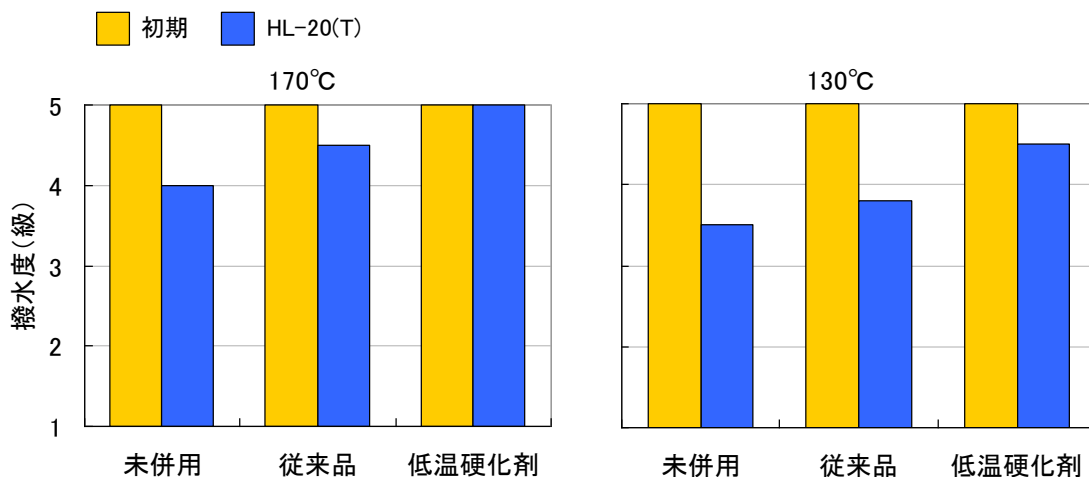
表1 撥水試験 処方

No.	1	2	3
フッ素系撥水剤 (g/L)	50	50	50
従来品 (g/L)		10	
低温硬化剤 (g/L)			10

(ポリエステル布)

以下のグラフに、表1の処方で合成繊維であるポリエステル布に撥水加工を行い、耐久撥水性を評価した結果を示す。

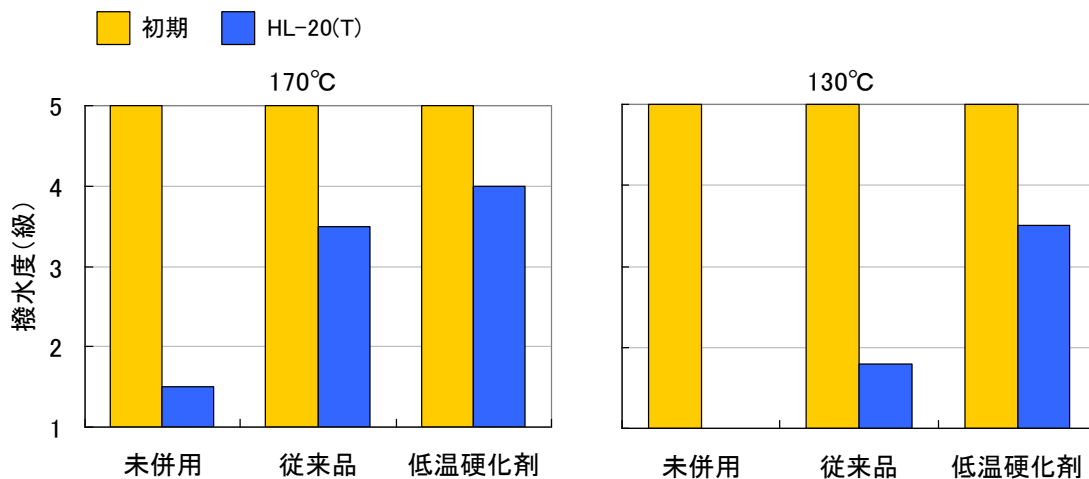
グラフ1 PET布の耐久撥水性 (洗濯後：タンブラー乾燥)



(ナイロン布)

以下のグラフに、表1の処方で合成繊維であるナイロン布に撥水加工を行い、耐久撥水性を評価した結果を示す。

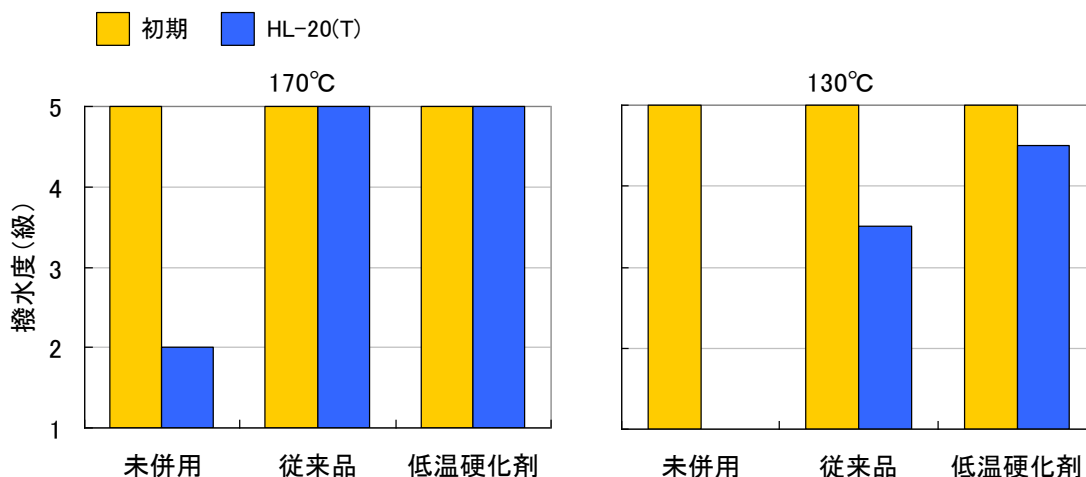
グラフ2 Ny布の耐久撥水性 (洗濯後：タンブラー乾燥)



(綿布)

以下のグラフに、表1の処方天然繊維である綿布に撥水加工を行い、耐久撥水性を評価した結果を示す。

グラフ3 Cotton布の耐久撥水性 (洗濯後：タンブラー乾燥)



170°Cで処理した場合、今回新たな製造プロセスで開発した低温硬化剤の耐久性は、従来品よりも良好であった。また、低温硬化剤の処理温度を130°Cまで下げた場合でも、従来品を170°Cで処理した場合とほぼ同等の性能が得られた。

このように衣料用繊維の加工においては、製造プロセス変更による性能面での影響は見られず、低温硬化剤は低温反応性を有する高性能の硬化剤であることが確認できた。

(低温硬化剤の天然皮革分野の性能)

低温硬化剤の天然皮革に対する染色堅牢度を測定し、従来品と対比することで同性能のものが得られていることを確認した。

併用する薬剤としては、アクリル・ポリウレタン系バインダーと顔料を塗料として用いた。天然皮革の性能評価は、下記のようにして行った。

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)5gに、各種硬化剤を0.12g(有効分)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。

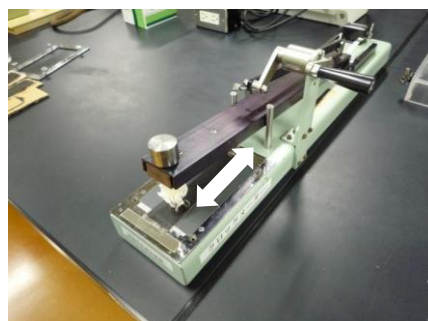


3. 塗料をハケで天然皮革に塗布する。一度塗った後、液が浸透するまで2, 3分間おいてから、ムラがないように塗る(塗布量約1g程度)。塗った後しばらく室温にて液が浸透するのを待つ。



4. 配合液を塗布した天然皮革を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。



このような手順で天然皮革に対する仕上げ加工を行い、染色堅牢度を測定した結果を以下に示す。

表 2 低温硬化剤の染色堅牢度(天然皮革)

	(単位 g)		
	No. 1	No. 2	No. 3
塗料(バインダー+顔料)	5	5	5
従来品(有効分)		0.12	
低温硬化剤(有効分)			0.12
90℃10分間熱処理後 摩擦堅牢度試験			

新たなプロセスによって開発した硬化剤は毒性の強い従来品と同等の染色堅牢度であり、天然皮革分野においても低温処理で良好な性能を示した。

2. 3. パイロットスケールの検討

ラボにおいて開発した、従来よりも2工程を削減できる合理的な製造プロセスを用いて、今回導入した防爆型ホモゲナイザーによる強制乳化プロセスを含むパイロットスケールでの試作を実施した。

その結果、低温硬化剤 708kg を得た。

このパイロットスケール品は、ラボ品と同等の性状でありスケールアップは問題なく実現できた。



2-2 低温硬化型繊維処理剤に併用する浸透剤の開発

【実施担当：明成化学工業㈱】

2-2 1. 本課題の研究内容

1.1. 浸透剤の合成

通常、繊維の機能加工は連続パディング法で布帛を処理している。一般的な加工速度は約30～50m/minであり、布の加工浴中への浸漬時間は300～500ms程度と推察される。

このため動的表面張力で300ms程度の短時間で表面張力の低下が実現できる浸透剤の合成を行う。なお、浸透剤成分としては有害な揮発性溶媒及び臭気の少ない組成物で開発する。

1.2. 一般衣料用繊維素材の加工に対する浸透剤の効果

低温硬化剤を用いて通常より20～30℃低温で撥水加工を行う際に開発浸透剤を併用することで、一般衣料用素材に対する濡れ性を向上させ、低温硬化剤の機能を効果的に発揮させることで20%の性能向上を試みる。また、浸透剤希釈液の各繊維素材に対する接触角を測定することで、浸透剤の添加による濡れ性への影響を数値化し性能との関係を明らかにする。

1.3. マイクロファイバー素材の加工に対する浸透剤の効果

マイクロファイバー素材としては、ポリエステルの極細繊維を用いた人工皮革を使用する。低温硬化剤を用いて通常より20～30℃低温で撥水加工を行う際に開発浸透剤を併用することで、加工液の濡れ性を向上させ、低温硬化剤の機能を効果的に発揮させることで20%の性能向上を試みる。また、開発浸透剤の併用による摩擦堅牢度への影響がないことを確認する。なお、浸透剤希釈液のポリエステル人工皮革に対する接触角を測定することで、浸透剤の添加による濡れ性への影響を数値化し性能との関係を明らかにする。

1.4. 天然皮革の加工に対する浸透剤の効果

天然皮革の分野では、仕上げ工程でアクリル等のバインダーと顔料を配合した塗料に硬化剤を併用して表面加工が行われている。本研究では、天然皮革の仕上げ加工時に用いられている加工液に対して開発浸透剤を添加することで天然皮革に対する浸透性・濡れ性を改善し、従来品と同等以上の性能(摩擦堅牢度)を獲得する。導入した接触角計によって濡れ性を数値化することで性能(摩擦堅牢度)との関係を明らかにする。

1.5. タイヤコードの加工に対する浸透剤の効果

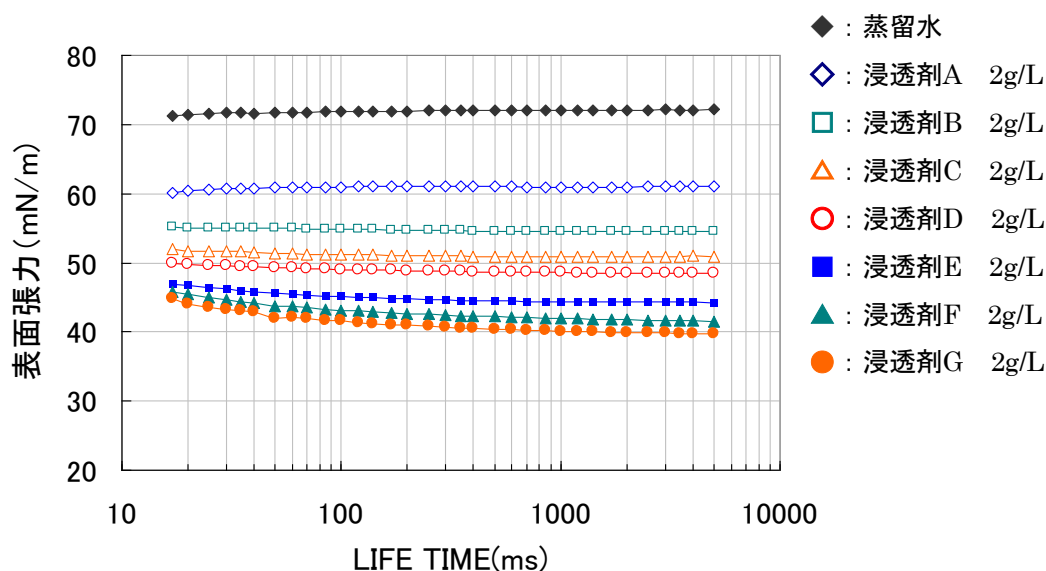
タイヤコード分野において、PET タイヤコードに対する接着加工処理は、第一浴と第二浴の2つの加工浴を用いて異なる機能を持つ薬剤が加工処理されている。タイヤコード加工浴は、アニオン性の浸透剤を添加することで加工時の浸透性・濡れ性を向上させているが、このアニオン性浸透剤は泡立ちが多く加工時にトラブルが発生することがあるため、低起泡性の浸透剤が求められている。本検討ではタイヤコード加工浴に開発浸透剤を添加し、導入した自動接触角計及び自動動的表面張力計でタイヤコード加工浴の濡れ性を数値化すると共に起泡性も合わせて調査することで加工浴としての高性能化(低起泡性・高浸透性)を達成する。また、浸透剤によって濡れ性を改善した加工浴を用いたタイヤコードと未加硫ゴムの接着力を測定し、従来の浸透剤による加工より20%の性能向上を達成する。

2-2 2. 本課題の成果

2. 1. 浸透剤の合成

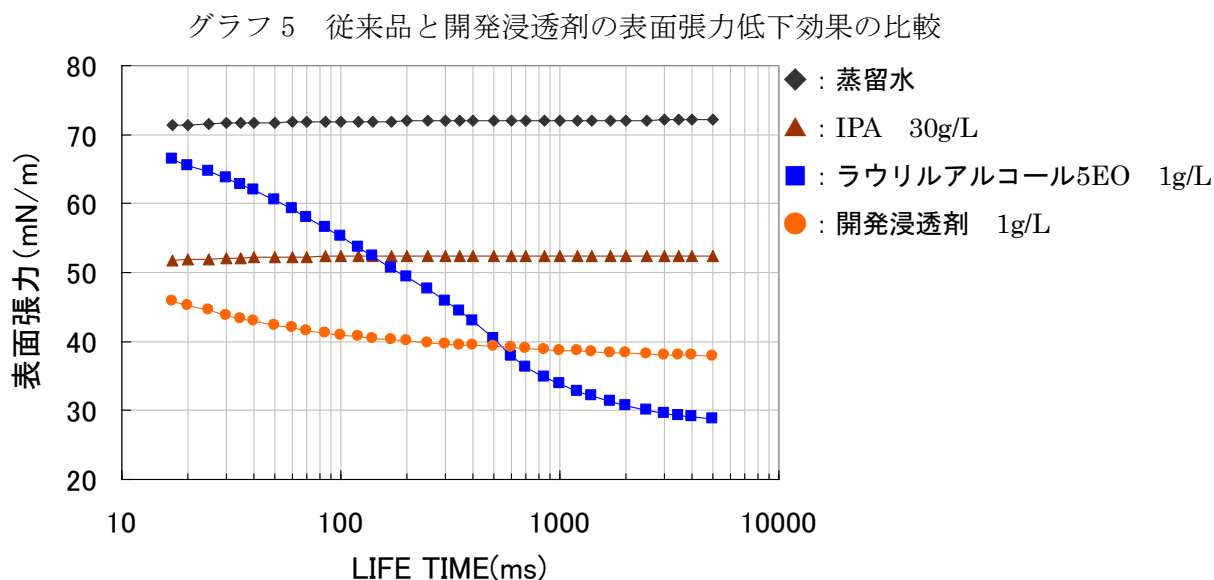
合成した浸透剤の評価基準として、300ms 程度で表面張力を疎水性繊維であるポリエステル[®]の臨界表面張力値(43mN/m)以下に下げることができるところを目標とした。本検討では浸透剤成分7種(A~G)の合成を行い、表面張力低下効果の比較評価を行った。グラフ4に合成した浸透剤(A~G)希釈液の動的表面張力の結果を示す。

グラフ4 合成した浸透剤希釈液の動的表面張力



この結果、開発浸透剤成分 G が最も表面張力低下効果に優れていることが分かった。以下、開発浸透剤成分 G を開発浸透剤と略す。

この開発浸透剤と代表的な水溶性溶剤であるイソプロピルアルコール(IPA)及び非イオン界面活性剤であるラウリルアルコールのエチレンオキサイド5 モル付加物(ラウリルアルコール 5EO)との表面張力低下効果を比較した結果をグラフ 5 に示す。なお、浸透剤濃度としては1g/L で評価した。また、IPA に関しては実際に繊維の加工で使用されることのある 30g/L 濃度で比較評価を実施した。



開発浸透剤は 1g/L 濃度でも IPA 30g/L よりも低い表面張力を示し、開発浸透剤の浸透効果が優れていることが示唆された。また、ラウリルアルコール 5EO との比較においては、300ms 後の表面張力低下効果は開発浸透剤の方が優れていた。

実機加工を想定した浸透剤の評価では、300ms 程度の短時間における表面張力低下効果がより重要と考えられる。この観点から開発浸透剤と非イオン界面活性剤を比較すると開発浸透剤の方がより好ましいことが分かる。

開発浸透剤(1g/L 濃度)の 300ms 経過時の表面張力は約 40mN/m であった。ポリエステル(PE)の臨界表面張力は 43mN/m であることから、開発浸透剤は疎水性である PET 繊維表面を 300ms 程度の短時間で濡らすことができ、従来品と比較して優れた浸透効果を示すことが期待できる。

なお、今回の開発浸透剤は、IPA 等の水溶性溶剤と比較して、大幅に揮発成分及び臭気が低減されている。このため低温硬化剤の浸透剤として、開発浸透剤を用いることで、水溶性溶剤の代替が可能となり、繊維加工における揮発性有機化合物の低減に有用であると期待できる。

2. 2. 一般衣料用繊維素材の加工に対する浸透剤の効果

一般繊維素材の撥水加工において、撥水剤及び低温硬化剤に開発浸透剤を併用して加工を行い、浸透剤添加による性能向上効果を評価した。

また、浸透剤希釈液の各繊維素材に対する濡れ性を接触角の測定により評価した。

(一般衣料用繊維に対する浸透剤液の接触角の測定)

一般衣料用素材としてポリエステル布とナイロン布に対する開発浸透剤液の接触角を測定した。浸透剤濃度は1g/L (但しIPAは30g/L) 着滴後300msの接触角を測定した結果を図1に示す。

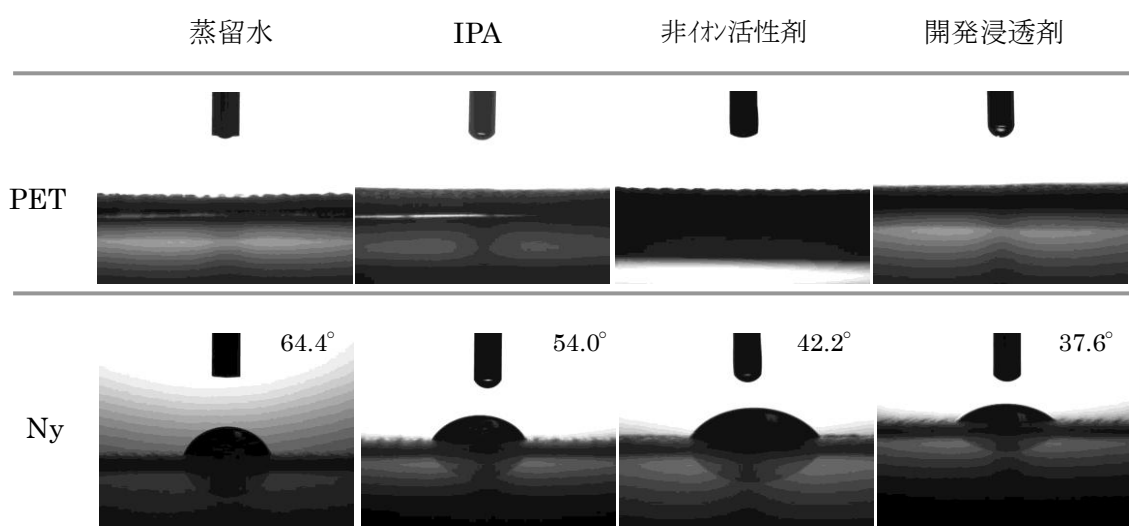


図1 一般衣料繊維素材に対する浸透剤液の接触角

一般衣料用繊維布に対する濡れ性を評価した結果、ポリエステル布に対しては蒸留水でも良好な浸透作用を示し、300ms後には液滴が残らない状態であった。同様にナイロン布に対しても蒸留水の接触角は90°以下であり短時間でも比較的濡れていることが分かる。本来ならポリエステル及びナイロンは疎水性表面を持つため濡れ難いはずである。このように衣料用繊維素材では素材本来の表面特性だけでなく、その織物組織や染色加工工程の影響により濡れ性が異なる結果であり、今回使用した布は素材本来の表面特性よりも高い濡れ性をもつことが分かった。このような一般衣料用繊維布の加工においても、浸透剤の併用効果が得られるかを性能面から評価する。

(一般衣料用繊維の撥水加工における性能評価)

低温硬化剤に開発浸透剤を併用して撥水加工した場合の洗濯耐久性向上効果について評価を行った。

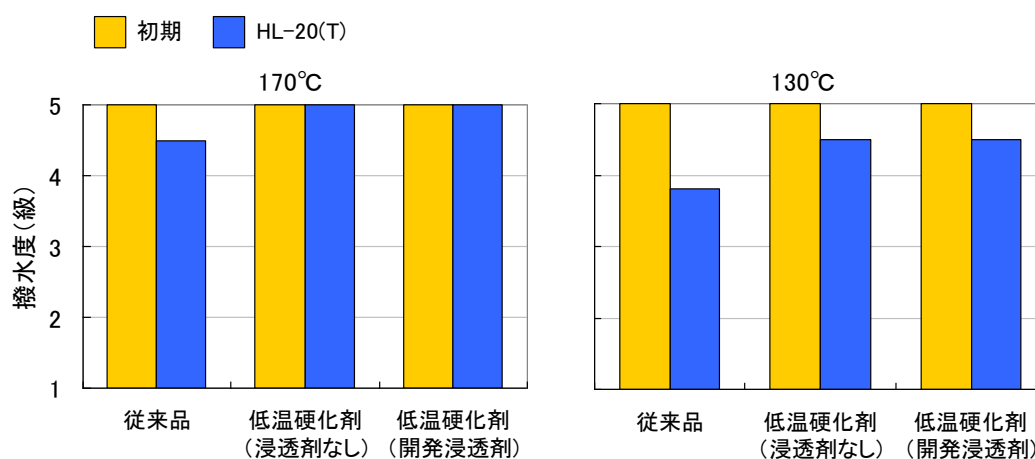
なお、加工試験液の処方は表3のとおりである。

表3 一般衣料用繊維の撥水加工処方

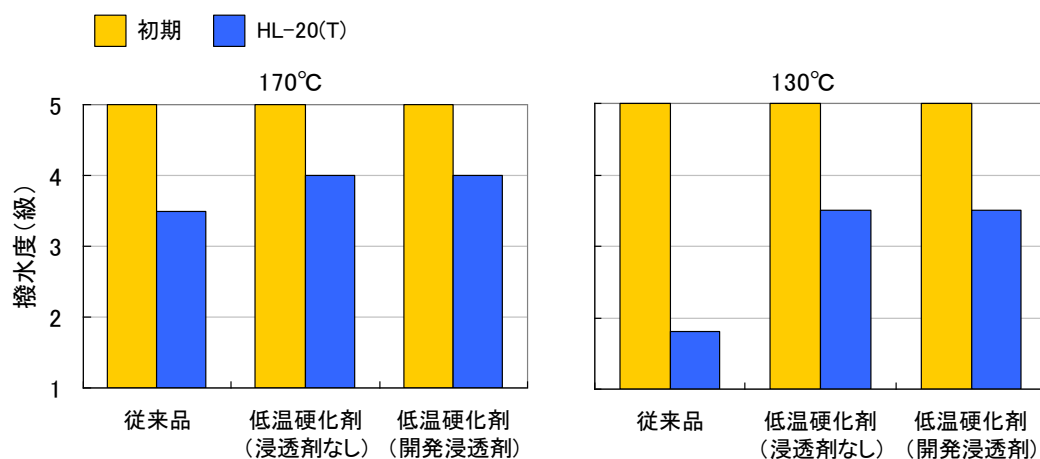
No.	1	2	3
フッ素系撥水剤 (g/L)	50	50	50
従来硬化剤 (g/L)	10		
低温硬化剤 (g/L)		10	10
開発浸透剤 (g/L)			1

グラフ6~7に、表3の処方で合成繊維であるポリエステル布、ナイロン布に撥水加工を行い、耐久撥水性を評価した結果を示す。

グラフ6 PET布の耐久撥水性 (洗濯後：タンブラー乾燥)



グラフ7 Ny布の耐久撥水性 (洗濯後：タンブラー乾燥)



一般衣料繊維素材であるポリエステル布及びナイロン布に対する耐久撥水加工において、開発浸透剤を併用した場合の耐久性向上効果を評価した。

しかし、いずれの布においても浸透剤併用効果による性能向上は見られなかった。今回使用した繊維素材は疎水性繊維のポリエステル布及びナイロン布であるが、織物となり染色工程を経た生地ではフィルムのような高い疎水性を示さない。このためラボ試験のような低速での加工条件では、十分に生地が濡れてしまうため、濡れ性を向上させるための浸透剤の併用効果は現れなかったと考える。

しかし、実機加工のように生産効率を重視するために高速で繊維織物を加工する場合は、布の加工液中への浸漬時間は300~500ms程度である。このような十分に浸漬時間を確保できないような厳しい条件下では、硬化剤の性能を十分に発現できない場合が出てくることが予想され、そのような場面では開発浸透剤が効果を発揮すると期待できる。

2. 3. マイクロファイバー素材の加工に対する浸透剤の効果

今回はマイクロファイバーとして、ポリエステル不織布をベースとしたスエード調人工皮革を使用し、開発した低温硬化剤及び開発浸透剤を用いて加工した場合の洗濯耐久性向上効果および摩擦堅牢度を評価した。

また、浸透剤液のポリエステル人工皮革に対する前進接触角及び後退接触角の測定を行い、動的状態での濡れ性の指標とした。

(マイクロファイバーに対する浸透剤液の接触角の測定)

浸透剤濃度は1g/L (但し IPA は30g/L) で着滴後300msの接触角を測定した。

結果を図2に示す。

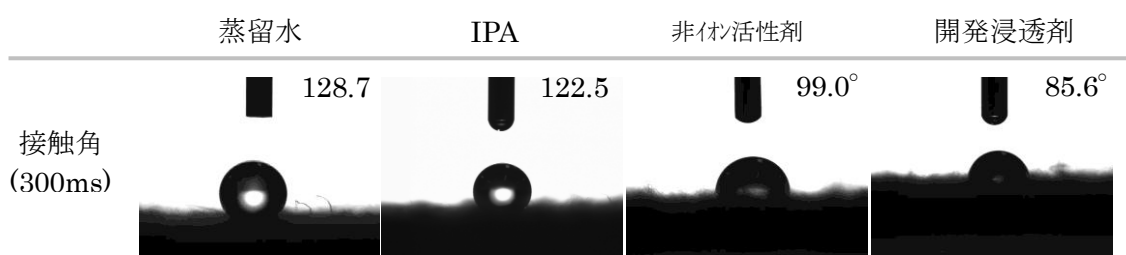


図2 人工皮革に対する浸透剤希釈液の接触角

今回用いたポリエステル人工皮革は、一般衣料用繊維と比較すると濡れ性が大変悪く、蒸留水の接触角は約130°を示し短時間では水滴を弾く状態であった。浸透剤の比較においては開発浸透剤が最も小さな接触角を示し濡れ性に優れることが確認できた。

なお、実機加工の場合、連続的に新たな布が加工浴に浸漬することになるため、形成される固液界面は常に動的な状態にある。このため実際の界面現象の指標には、静的評価ではなく動的評価が必要になる。動的状態の液滴は、図3に示すような前進接触角と

後退接触角をもつ。動的状態において前進接触角が大きくても後退接触角が小さい場合は、水滴が引っ張られ、弾きが悪い状態にあり、濡れ易いと判断できる。一般的に前進接触角は静的な接触角に近い値を示すので、動的な濡れ性の指標としては後退接触角が重要である。

今回は同濃度で拡張収縮法により前進接触角及び後退接触角の測定を行った。結果を表4に示す。

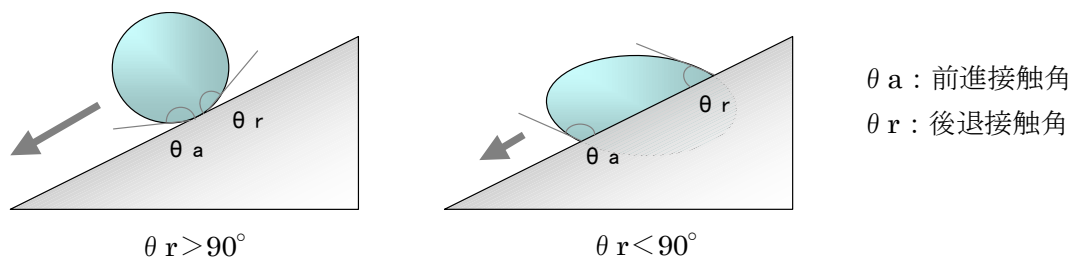


図3 動的接触角

表4 人工皮革に対する浸透剤希釈液の動的接触角

	蒸留水	IPA 30g/L	非イオン活性剤 1g/L	開発浸透剤 1g/L
前進接触角(°)	130	126	85	74
後退接触角(°)	133	109	34	23

開発浸透剤は動的状態の指標となる後退接触角が小さいことから繊維加工時のような加工液と繊維表面とが連続的に短時間の接触を行う動的状況において、効果的な浸透作用を示すと期待できる。

(マイクロファイバーの撥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、再度試験液に含浸し、再びマングルで絞る2ディップ、2ニップ方式で処理した。その後、ピンテナーを用いて100℃で3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。撥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。

(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。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。

なお、加工試験液の処方は表5のとおりである。

表5 人工皮革の撥水加工処方

No.	1	2	3	4
フッ素系撥水剤 (g/L)	80	80	80	80
低温硬化剤 (g/L)	10	10	10	10
IPA (g/L)		30		
非イオン活性剤 (g/L)			1	
開発浸透剤 (g/L)				1

グラフ8に、表5の処方で人工皮革の撥水加工を行い、耐久撥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。

低温硬化剤に開発浸透剤を併用することで耐久撥水性は向上する傾向を示し、人工皮革のような濡れ難い繊維素材の加工における浸透剤の重要性が確認できた。この開発浸透剤の併用効果により、20~30℃低温で加工した場合の撥水耐久性は目標性能である20%の性能向上を実現することができた。また、開発浸透剤の併用による摩擦堅牢度への影響は見られなかった。

グラフ8 人工皮革の耐久撥水性（洗濯後：タンブラー乾燥）

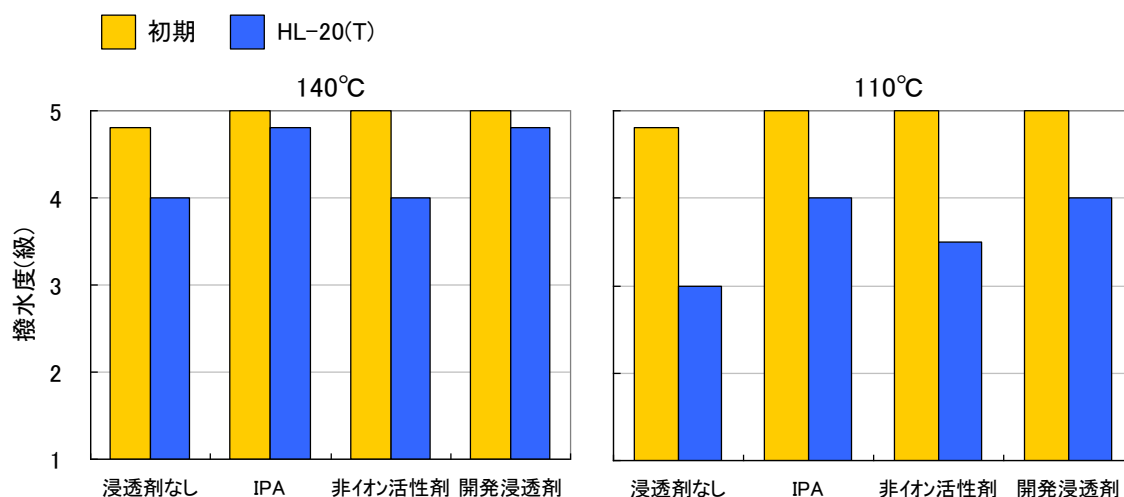


表6 人工皮革の摩擦堅牢度

処理温度	条件	未加工	撥水剤のみ	浸透剤なし
110°C	乾	4-5	4	4
	湿	3	3	3-4
140°C	乾		3	3-4
	湿		2-3	3

撥水剤のみ：フッ素系撥水剤 80g/L 単独液

処理温度	条件	IPA	非イオン活性剤	開発浸透剤
110℃	乾	4	4	4
	湿	3-4	3-4	3-4
140℃	乾	3-4	3-4	3-4
	湿	3	3	3

なお、浸透剤としてラウリルアルコール5E0を使用した場合に耐久性が劣るのはエチレンオキサイド鎖が親水性を示すためと考える。これに対してIPAは低沸点溶媒のため熱処理時に揮発してしまい性能への悪影響を示し難いと考え。また、開発浸透剤は加工布上に残留すると考えられるが、疎水性成分のみで分子設計されているため撥水性への悪影響を抑制することができたと考え。

2. 4. 天然皮革の加工に対する浸透剤の効果

(接触角)

天然皮革の加工に対する開発浸透剤の効果を調査するため、導入した自動接触角計を用いて以下の処方の加工液の天然皮革に対する接触角を測定した結果を以下に示す。

表 7 天然皮革に対する接触角測定

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
塗料(バインダー)			8.0 g	8.0 g
低温硬化剤(有効分)			0.24 g	0.24 g
開発浸透剤		0.01 g		0.01 g
イオン交換水	10.0 g	10.0 g	1.4 g	1.4 g
接触角*	122.0 °	96.2 °	99.1 °	88.5 °

* N=3、平均値 着滴5秒後に解析





イオン交換水に開発浸透剤を添加することで天然皮革に対する接触角は低下した。また、塗料と硬化剤を配合した加工液に開発浸透剤を添加しても、接触角の低下は観察された。このことから、開発浸透剤の添加によって天然皮革に対する濡れ性は向上していることが分かった。

(摩擦堅牢度)

濡れ性の向上による、天然皮革の仕上げ加工品の摩擦堅牢度に対する効果を検証した。従来品*との比較を行い、開発浸透剤の有効性を確認した。摩擦堅牢度の評価方法は、2-1 2.3. 項と同じ手順で実施した。結果を以下に示す。

*従来品：2-1 2.3. 項で述べた天然皮革分野で従来から使用されている
毒性の強い硬化剤

表 8 開発浸透剤の添加と摩擦堅牢度

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
塗料(バインダー+顔料)	5 g	5 g	5 g	5 g
従来品*(有効分)		0.12 g		
低温硬化剤(有効分)			0.12 g	0.12 g
開発浸透剤				0.005 g
90°C10分間熱処理後 摩擦堅牢度試験				

開発浸透剤を添加した処方は従来品と同等の摩擦堅牢度を示し、低温処理による充分な性能を発揮した。ただ、開発浸透剤を添加していない処方とも同等の摩擦堅牢度であった。ラボでの加工方法は、天然皮革に対してハケで加工液を均一に塗っているため加工スピードが遅く、浸透剤の有無による浸透力の差が性能に影響し難い条件であると考えられる。実機加工は、浸透剤の必要とされるスプレー塗布によって実施されているため、濡れ性の改善による生産性の向上や摩擦堅牢度の向上などの効果が期待できる。今後皮革加工業者での実機加工評価を実施し開発浸透剤の効果を確認していくことを考えている。

2. 5. タイヤコードの加工に対する浸透剤の効果

※タイヤコードに対する開発浸透剤の評価を行うにあたって、必要な情報(処方・加工の手法・評価の手法など)については2-3 接着加工技術の開発の項に記載の説明を参照下さい。

(加工浴 処方)

本検討に使用した各種薬剤と各処方について以下に示す。

表 9 検討した加工浴 一覧

《第一浴》							《第二浴》	
品名	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	品名	No. 101
エポキシ化合物	1	1	1	1	1	1	RF初期縮合物	2.91
低温硬化剤	1	1	1	1	1	1	ホルマリン	0.41
アニオン性浸透剤		0.05					苛性ソーダ	0.07
非イオン性浸透剤			0.05				Vpラテックス	11.67
開発浸透剤				0.05	0.10	0.50	SBRラテックス	5
イオン交換水	98.0	98.0	98.0	98.0	97.9	97.5	イオン交換水	79.9
	100	100	100	100	100	100		100

レゾルシン/ホルマリン=1/1.2(mol)
レゾルシン・ホルマリン初期縮合物/ラテックス=1/5(wt)
Vpラテックス/SBRラテックス=70/30(wt)

(濡れ性の評価)

今回導入した自動接触角計と自動表面張力計を用いて、タイヤコード加工浴に添加した場合の開発浸透剤の濡れ性の評価を行った。比較対象として、

- 浸透剤なしの処方
- タイヤコードの加工で実績のあるアニオン性浸透剤
- 一般的な浸透剤として非イオン性の界面活性剤

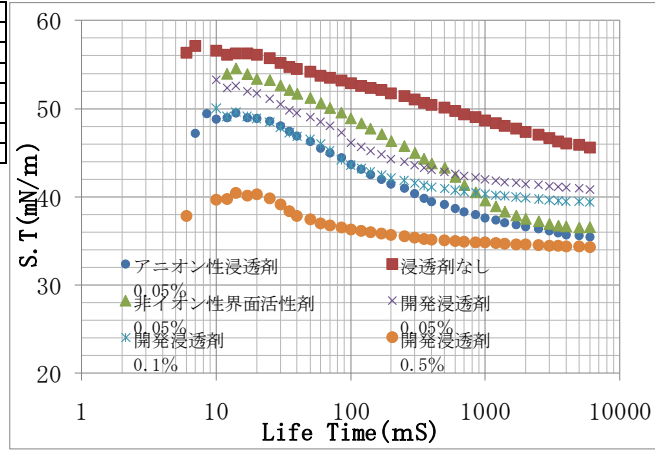
を検討の対象として測定を実施した。結果を以下に示す。

表 10 接触角

浸透剤	浸透剤添加量	接触角(N=3, 平均値) C.A.(°)
なし	-	50.0
アニオン性浸透剤	0.05%	38.7
非イオン性界面活性剤	0.05%	30.9
開発浸透剤	0.05%	41.9
	0.10%	40.7
	0.50%	33.3

着滴対象素材：PETフィルム
測定時間：着滴後5秒後

グラフ 9 動的表面張力

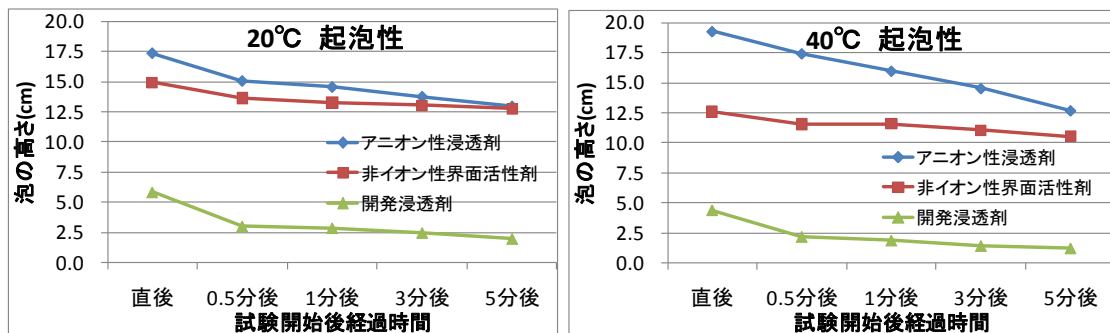


静的な接触角測定の結果からは、濡れ性が良い浸透剤は非イオン性界面活性剤であった。これは静的な状態での濡れ性であり、実際の加工浴は繊維が連続的に移動しながら加工浴と動的に接触して薬剤が浸透・付着していくので動的表面張力の結果も合わせて見る必要がある。動的表面張力のグラフを見ると、短時間 (~500mS) の部分では接触角測定の結果とは異なり、非イオン性界面活性剤よりも開発浸透剤の方が低い表面張力値を示している。このような短時間領域での物性は開発浸透剤の特徴であり、動的な状態である実加工時に有効に働くことが推測される。

PET タイヤコードの素材であるポリエステルは約 43mN/m であり、均一に濡らすにはこれ以下の表面張力を持つ加工浴を使用すればよい。タイヤコードの加工で実績のあるアニオン性浸透剤 0.05% 添加の加工浴は、200~300mS 後に 43mN/m まで表面張力が下がり、PET を濡らすことができる。開発浸透剤 0.1% 添加の加工浴を用いれば、アニオン性浸透剤と同等の約 200~300mS においてポリエステルの表面張力値まで低下し同程度の濡れ性が得られることが分かる。

この加工浴に対して、加工時にトラブルになりやすい泡立ち性についてロス&マイルス起泡力測定を行うことで浸透剤の評価を実施した。結果を以下に示す。

グラフ 10 ロス&マイルス起泡力測定



実機加工では加工浴の温度が高くなる場合があるため、20℃と 40℃における起泡力を測定したところ、どちらの条件でも開発浸透剤は試験開始直後から泡立ちが少なかった。対照的に、アニオン性浸透剤や非イオン性界面活性剤は泡立ちが多く、時間が経過しても泡が消えにくい。これらの結果から、開発浸透剤は泡立ちトラブルの起こらない浸透性と低起泡性の機能を併せ持つ浸透剤であることが示唆された。

(接着力評価)

ここまでの検討で得られた加工浴を用いて、実際に PET タイヤコードに対する加工を行い、未加硫ゴムに埋め込んで剥離接着試験を行うことでその接着力を評価した。結果を以下に示す。

表 11 開発浸透剤の剥離接着

一浴 No.	浸透剤	浸透剤添加量	接着条件	コード剥離テスト kg/コード			接着条件	コード剥離テスト kg/コード		
				resin pick up	接着力 N=3、平均値	ゴム付き (◎～×)		resin pick up	接着力 N=3、平均値	ゴム付き (◎～×)
1	なし	0.00 %	初期接着	6.28 %	1.79	◎++	耐熱接着	6.33 %	0.47	×++
2	アニオン性浸透剤	0.05 %		5.56 %	1.79	◎++		5.17 %	0.44	×++
5	開発浸透剤	0.10 %		6.23 %	1.75	◎++		5.92 %	0.45	×++

アニオン性浸透剤と開発浸透剤を用いて加工した PET タイヤコードの接着力は同等であった。また、濡れにくい浸透剤なしの処方でも同じ接着力であった。ラボ試験条件では実機加工よりも含浸時間が長いために、浸透剤の浸透力の差が性能に対して現れにくいと思われる。そのため、今回の試験では浸透剤による濡れ性の改善で性能の向上は認められなかったが、上記の動的表面張力測定の考察から実機での加工速度であれば、性能が向上すると思われる。

2-3 接着加工技術の開発

【実施担当：明成化学工業㈱】

2-3 1. 本課題の研究内容

本検討では、低温硬化剤の性能を最大限引き出す接着加工技術を開発する。PET タイヤコード加工浴に併用するエポキシ化合物およびラテックスの検討、更に性能を向上させる併用添加剤の検討、加工条件(加工濃度、熱処理温度)の検討を詳細に実施することで耐熱接着力を従来の硬化剤処方に対して10%以上改善することを目指す。

2-3 2. 本課題の成果

(加工浴の最適化)

PET タイヤコードの接着加工処理は、以下のような工程で加工が実施される。

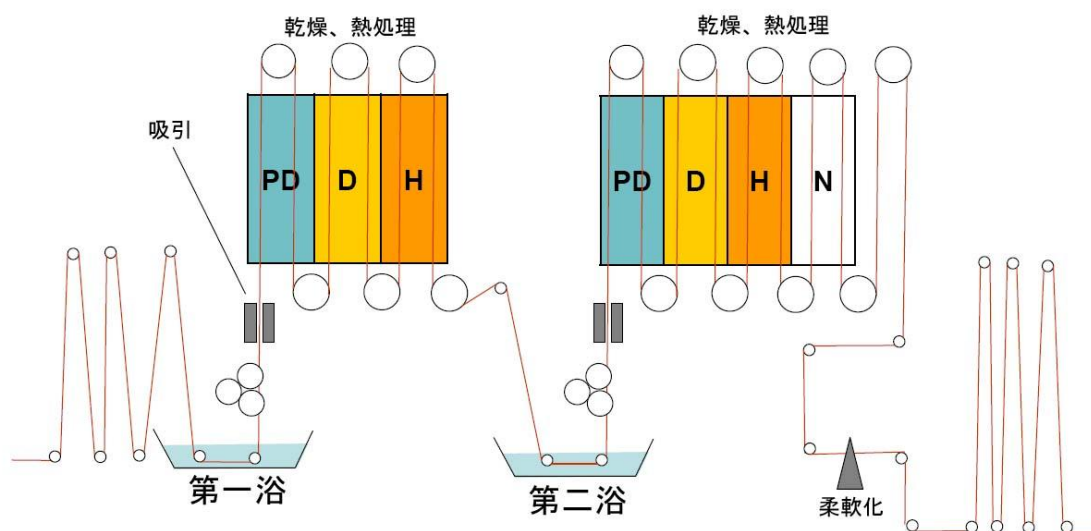


図4 PET タイヤコードの加工工程

本検討では、PET タイヤコード加工浴の第一浴・第二浴について最適化を行った。加工から評価を実施するまでの各工程は、以下のような条件で実施した。

◇タイヤコード加工処理条件

テストタイヤコード：PET 撚糸コード、HMLS 糸、1100dtex/2、49(Z)×49(S) T/10 cm

熱処理条件：

	第一浴		第二浴	
	dry	cure	dry	cure
温度	100℃	230℃	100℃	230℃
処理時間	120秒	120秒	120秒	120秒
resin pick up*	約0.3%		約5%	

*タイヤコード重量に対する、加工後の樹脂付着量

$$\frac{(\text{加工後のタイヤコード重量}) - (\text{加工前のタイヤコード重量})}{(\text{加工前のタイヤコード重量})} \times 100 = (\text{resin pick up})$$

◇試験片作成条件

ゴム組成：	配合成分	配合量(部)
	NR	70
	SBR	30
	カーボンブラック	60
	ZnO	4
	ステアリン酸	1.5
	アロマオイル	8
	硫黄	2.5
	加硫促進剤	1.1
	(N-シクロヘキシル-2-ヘンゾチアゾリルスルフェンアミド)	

加硫条件：		初期接着	耐熱接着
	プレス圧力	48kg/cm	48kg/cm
	温度	150℃	180℃
	時間	35分	60分

◇接着力測定条件

オートグラフ測定条件：室温 22℃、上下つかみ具間距離 30mm、試験速度 300mm/min

◇ゴム付き量評価条件

ゴム付き量：	◎	ゴム量多く、コードの見えている部分がない
	○	ゴム量は多いが、一部にコードが見えている部分がある
	△	全体的にゴム量が少なくコードが見えている部分が多い
	×	ゴムが付いていない、又はほとんど付いていない

*試験片から PET タイヤコードを剥離する本試験は、右図のようなモデルで実施する。その際のゴム付き量で接着力の大小が説明できるのは、以下のような理由による。

・剥離の際に PET タイヤコードに付いてくるゴム付きの量が多いということは、言い換えると PET タイヤコード／ゴムの界面の破壊ではなく、ゴム側で破壊が起こっているということになり接着力が強い。

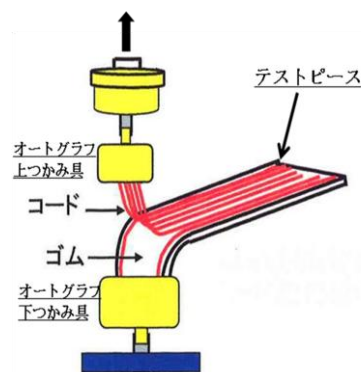


図5 試験モデル

・逆に、ゴム付きの量が少ないということは、PET タイヤコード／ゴムの界面で破壊が起こっているため、ゴムと PET が接着しておらず接着力が弱い。

2. 1. エポキシ化合物及びラテックスの最適化

PET タイヤコードに対する加工において、ゴム／接着剤／PETの間には右図のモデルに示したような複数の相互作用が働いている。このように複雑な系ではあるが、その中で第一浴や第二浴に用いられている各薬剤が、それぞれの役割を果たすことで異素材であるポリエステルとゴムが接着していることになる。

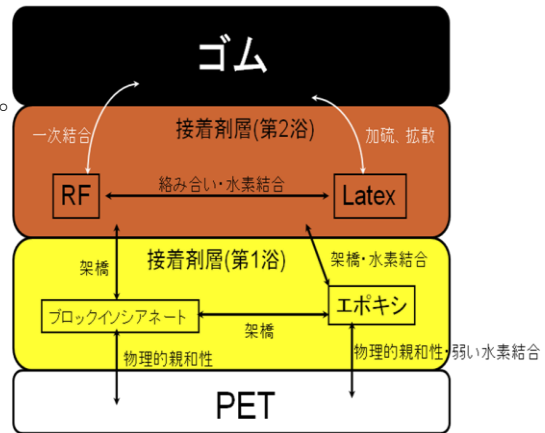


図6 ゴム/PET間に作用する結合カモデル

ここでは、第一浴のエポキシ化合物と第二浴のラテックスについて検討を実施した。入手したエポキシ化合物を添加した第一浴に対して上記の試験条件で加工を行い、低温硬化剤の性能を引き出すエポキシ化合物を選定した。同様に、入手したラテックスを第二浴に添加して加工を行い低温硬化剤の性能を引き出すラテックスを選定した。選定したエポキシ化合物とラテックスによる接着力を、従来から使用されている硬化剤*の処方と比較した結果を以下に示す。

*従来硬化剤：一般的にタイヤコードの接着処理に使用されている硬化剤

表12 従来品との比較 処方

《第一浴》			単位：有効分%		《第二浴》			単位：有効分%	
品名	No. 1	No. 2	品名	No. 101	No. 102	品名	No. 101	No. 102	
従来のエポキシ化合物		1	RF初期縮合物	2.91	2.91	ホルマリン	0.41	0.41	
選定したエポキシ化合物	1		苛性ソーダ	0.07	0.07	従来のVpラテックス		11.67	
従来硬化剤		1	選定したVpラテックス	11.67		SBRラテックス	5	5	
低温硬化剤	1		イオン交換水	98.0	98.0	イオン交換水	79.9	79.9	
浸透剤	0.05	0.05		100	100		100	100	

レゾルシン/ホルマリン=1/1.2(mol)
レゾルシン・ホルマリン初期縮合物/ラテックス=1/5(wt)
Vpラテックス/SBRラテックス=70/30(wt)

表13 従来品との比較 接着力

一浴 No.	二浴 No.	硬化剤	接着条件	コード剥離テスト kg/コード			Tテスト kg/cm	
				resin pick up	接着力 N=3、平均値	ゴム付き	resin pick up	接着力 N=7~10、平均値
1	101	低温硬化剤	初期接着	5.56 %	1.79	◎	6.04 %	18.57
2	102	従来硬化剤	初期接着	5.40 %	1.73	○+	4.70 %	18.65
1	101	低温硬化剤	耐熱接着	5.17 %	0.44	×++	6.04 %	11.05
2	102	従来硬化剤	耐熱接着	5.83 %	0.43	×	4.70 %	9.74

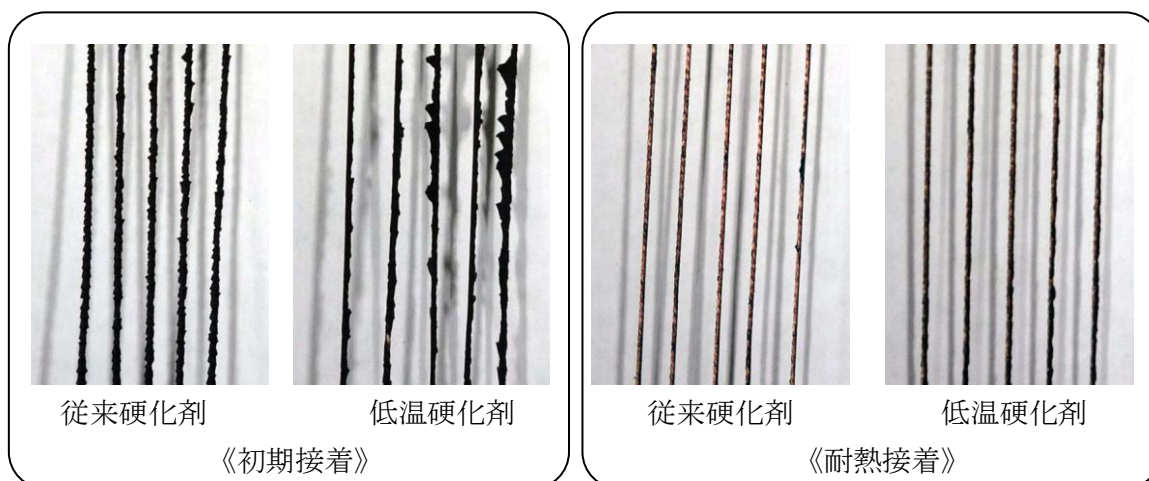


図7 従来品との比較 ゴム付き写真

エポキシ化合物とラテックスの選定で低温硬化剤の性能を引き出すことで従来品よりもゴム付き量が多くなり剥離接着の向上も観察された。また、引き抜き接着も良好な結果を示した(引き抜き接着力は剥離接着力と異なり剪断応力がかかるため別の側面から接着力を観察することができる手法である)。

2. 2. 更に性能を向上させる添加剤の検討

本検討では更に接着力を向上させるための併用添加剤について検討を行う。接着力の向上が期待できる添加剤を入手し、タイヤコード加工浴の第一浴及び第二浴に添加して接着力の測定を実施した。それぞれの加工浴に対して品種を絞り込んだ。また、選定した添加剤に対して、各加工浴への添加量の検討を行った結果を以下に示す。

表 14 添加剤の添加効果 処方

(第一浴 添加剤検討処方)

《第一浴》						《第二浴》					
単位：有効分%						単位：有効分%					
品名	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	品名	No. 101				
選定したエポキシ化合物	1	1	1	1	1	RF初期縮合物	2.91				
低温硬化剤	1	1	1	1	1	ホルマリン	0.41				
添加剤		0.5	1	2	5	苛性ソーダ	0.07				
浸透剤	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	選定したVpラテックス	11.67				
イオン交換水	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	SBRラテックス	5				
	100	100	100	100	100	イオン交換水	79.9				
							100				

レゾルシン/ホルマリン=1/1.2(mol)
 レゾルシン・ホルマリン初期縮合物/ラテックス=1/5(wt)
 Vpラテックス/SBRラテックス=70/30(wt)

(第二浴 添加剤検討処方)

《第一浴》		《第二浴》					
単位：有効分%		単位：有効分%					
品名	No. 1	No. 101	No. 102	No. 103	No. 104	No. 105	
選定したエポキシ化合物	1	2.91	2.91	2.91	2.91	2.91	
低温硬化剤	1	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	
浸透剤	0.05	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	
イオン交換水	98.0	11.67	11.67	11.67	11.67	11.67	
	100	5	5	5	5	5	
		添加剤	0.5	1	2	5	
		イオン交換水	79.9	79.4	78.9	77.9	74.9
			100	100	100	100	100

レゾルシン/ホルマリン=1/1.2(mol)
 レゾルシン・ホルマリン初期縮合物/ラテックス=1/5(wt)
 Vpラテックス/SBRラテックス=70/30(wt)

グラフ 11 添加剤の添加効果 接着力
(第一浴) (第二浴)

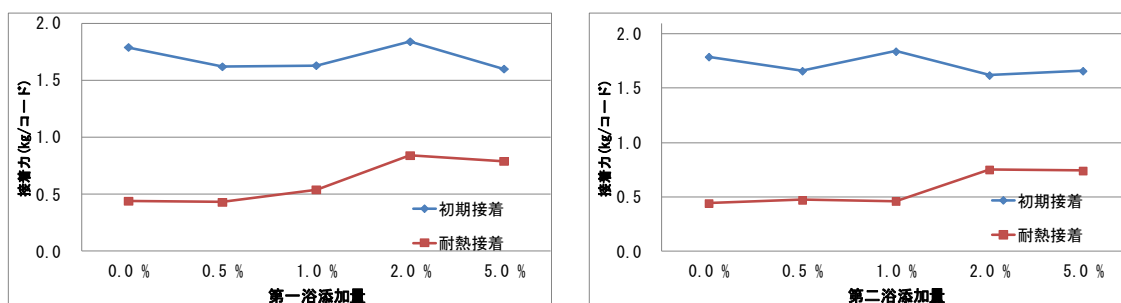


表 15 添加剤の添加効果 ゴム付き
(第一浴) (第二浴)

添加剤 添加量	コード剥離テスト				添加剤 添加量	コード剥離テスト			
	接着条件	ゴム付き (◎~×)	接着条件	ゴム付き (◎~×)		接着条件	ゴム付き (◎~×)	接着条件	ゴム付き (◎~×)
0.0 %	初期接着	◎	耐熱接着	×++	0.0 %	◎	耐熱接着	×++	
0.5 %		◎		×++	0.5 %	◎		△-	
1.0 %		◎		△-	1.0 %	◎		×++	
2.0 %		◎		△+	2.0 %	◎		△+	
5.0 %		◎		△+	5.0 %	◎		△	

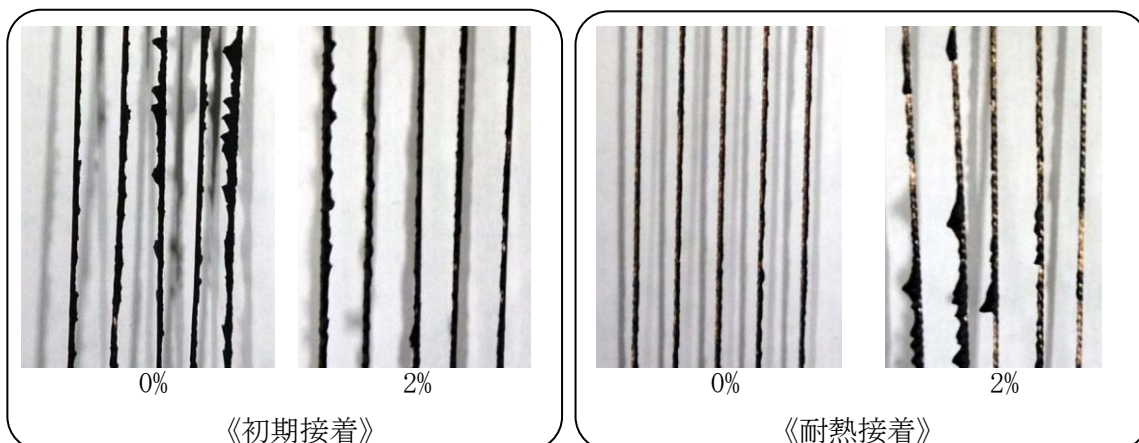


図 8 添加剤の添加効果 ゴム付き写真(第一浴)

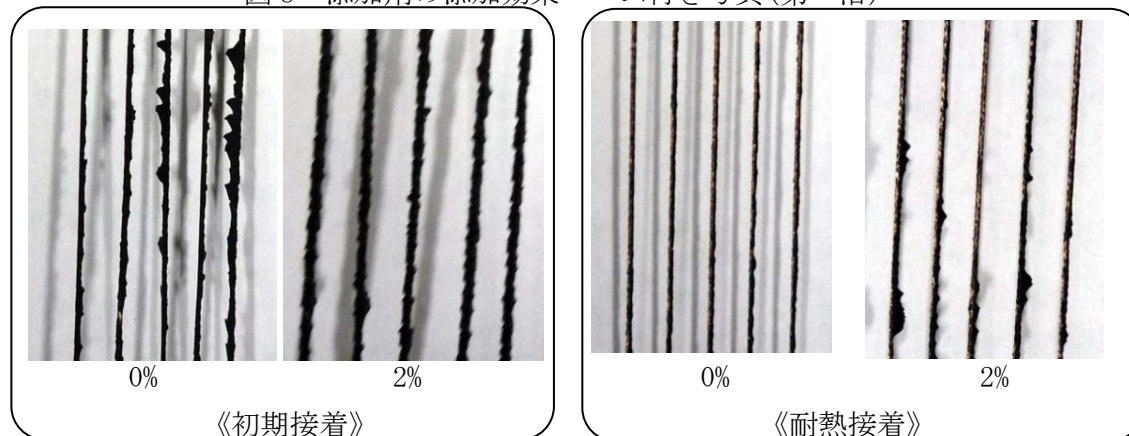


図 9 添加剤の添加効果 ゴム付き写真(第二浴)

特定の添加剤は、第一浴・第二浴どちらに添加しても耐熱接着力の向上効果が認められた。添加量とともに接着力は増大していくが、2%以上の添加で性能としては飽和した。また、初期接着力は添加剤の量によらず一定であった。添加剤の効果により、従来硬化剤の処方に対して95%の耐熱接着力の向上を達成した。

2. 3. 加工条件の検討

これまでに得られた接着加工技術を用いて、PET タイヤコード加工条件(加工濃度及び熱処理温度)について検討を行った。低温硬化剤に適した加工条件を求めることで、接着力を向上させる手法を開発した。

(加工濃度の検討)

第一浴加工濃度：表 14 の加工浴(第一浴：No. 4(有効分で1~8%)、第二浴：No. 101)

第二浴加工濃度：表 14 の加工浴(第一浴：No. 1、第二浴：No. 104(有効分で5.5~33%))の濃度範囲で接着力の測定を行った。結果を以下に示す。

グラフ 12 加工浴濃度の検討 接着力

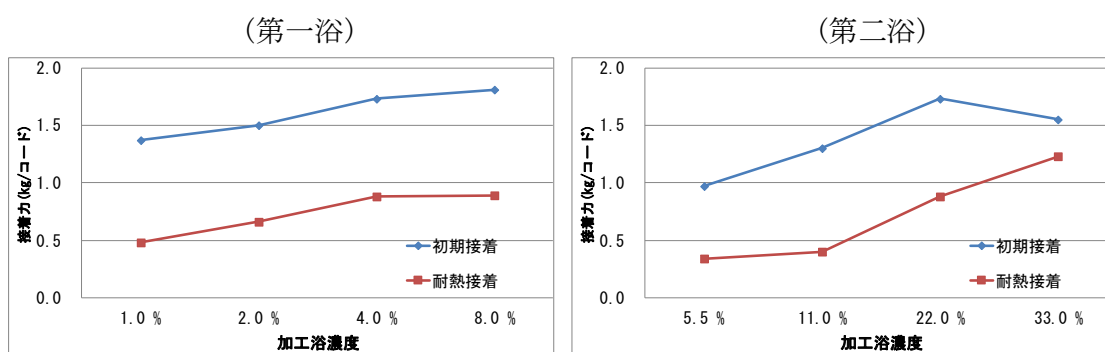


表 16 加工浴濃度の検討 ゴム付き

(第一浴)

(第二浴)

第一浴 濃度	コード剥離テスト				第二浴 濃度	コード剥離テスト kg/コード			
	接着条件	ゴム付き (◎~×)	接着条件	ゴム付き (◎~×)		接着条件	ゴム付き (◎~×)	接着条件	ゴム付き (◎~×)
1.0 %	初期接着	○-	耐熱接着	△-	5.5 %	初期接着	○-	耐熱接着	×+
2.0 %		○-		△	11.0 %		○+		×+
4.0 %		◎		△+	22.0 %		◎		△+
8.0 %		◎		△-	33.0 %		◎		△+

第一浴も第二浴も加工浴濃度の増加と共に、剥離接着力も向上していく傾向が観察された。第一浴において濃度4%と8%の接着力はほぼ変わらず性能は頭打ちしていて、それ以上添加しても効果は見られなかった。第二浴は、特に耐熱接着について濃度上昇と共に接着力も向上していく傾向であった。ただ、高濃度で加工されたタイヤコードは硬くなる。タイヤコードは硬さも重要視されることが多く、また第二浴濃度は20%が一般的であることから、接着力が向上したとしても受け入れられないことも考えられるが技術的には有用な知見である。

(熱処理温度)

低温硬化剤の「低温で硬化する」という特徴の発現をタイヤコードの分野でも確認するため、低温での熱処理による加工を実施し、従来硬化剤に対してその特徴が発現することを確認した。

検討処方：表 12 と同処方(従来硬化剤と比較)

熱処理条件：・第一浴熱処理温度：100～230℃

・第二浴熱処理温度：230℃(乾燥温度は両浴とも 100℃)

接着力を測定した結果を以下に示す。

グラフ 13 熱処理温度検討 接着力

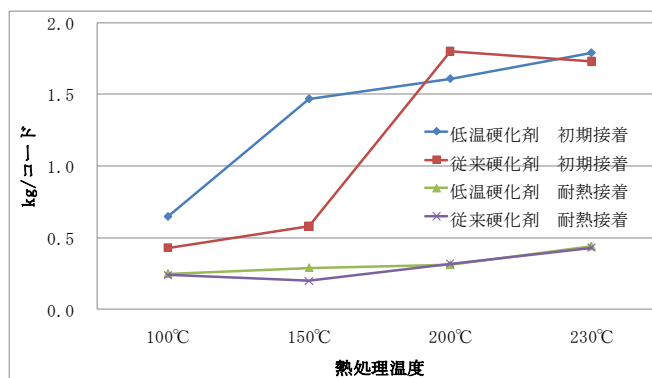


表 17 熱処理温度検討 ゴム付き

硬化剤	キュア温度	接着条件	コード剥離テスト		
			ゴム付き (◎～×)	接着条件	ゴム付き (◎～×)
低温硬化剤	100℃	初期接着	△	耐熱接着	×
	150℃		○-		×+
	200℃		○++		×
	230℃		◎		×++
従来硬化剤	100℃	初期接着	×++	耐熱接着	×
	150℃		△		×
	200℃		○+		×+
	230℃		○+		×

低温硬化剤は、初期接着時に 150℃という低温処理時から高い接着性能を発揮した。分子設計の通り、低温から硬化・架橋が起こっていることが確認できたが、PET タイヤコード加工は薬剤処理のためだけに熱処理をするのではなく、コード物性を調製するためにも熱処理が必要である。そのため、一段目の加工温度を下げることは現実的には受け入れられないと思われる。

2-4 シリコン化合物とのハイブリッド化による風合い改善

【実施担当：明成化学工業㈱】

2-4 1. 本課題の研究内容

本プロジェクトでは低温硬化剤成分とシリコン化合物とのハイブリッドエマルジョンを開発することで、従来の柔軟剤併用加工では得られない高耐久性と優れた柔軟風合いの両立を実現し、低温硬化剤の加工による風合の粗硬化に対して20%の柔軟性向上を試みる。

2-4 2. 本課題の成果

柔軟成分としてシリコン化合物を使用し低温硬化剤成分とのハイブリッドエマルジョンを開発した。

開発したシリコンハイブリッド硬化剤の性能評価として繊維の撥水加工を検討した。接着性は撥水性の洗濯耐久性で評価し、柔軟性は風合い測定機(ハンドルオメータ)で測定した。比較として、一般的なシリコン系柔軟剤を処方で併用した場合も同様に評価した。

(加工布の柔軟性評価)

加工布の柔軟性評価として、JIS L1096-99 8.19.5 E法に記載のあるハンドルオメータ法に従って剛軟性を測定した。剛軟性は加工に伴う増大分を表記し数値は小さいほど柔軟性が高いことを意味する。

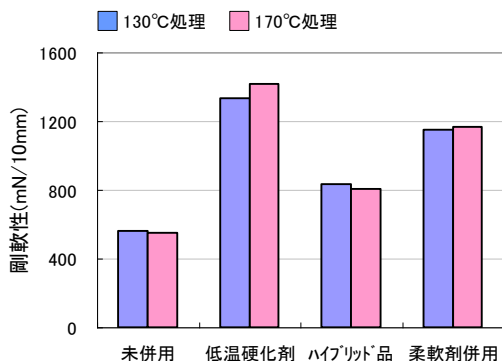
なお、加工試験液の処方表は表18のとおりである。

表18 一般衣料用繊維に対する撥水加工処方

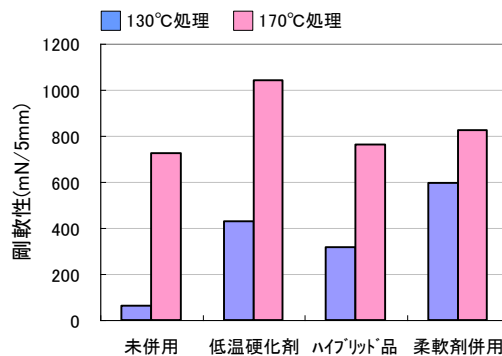
No.	1	2	3	4
フッ素系撥水剤 (g/L)	50	50	50	50
低温硬化剤 (g/L)		10		10
ハイブリッド品 (g/L)			10	
柔軟剤 (g/L)				10

グラフ14～16に、表18の処方でポリエステル布、ナイロン布、綿布の撥水加工を行い、柔軟性を評価した結果を示す。

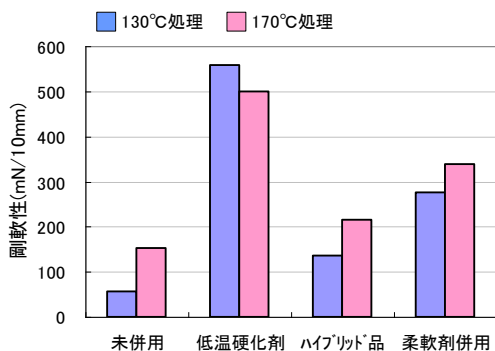
グラフ14 PET布の柔軟性



グラフ15 Ny布の柔軟性



グラフ16 Cotton布の柔軟性

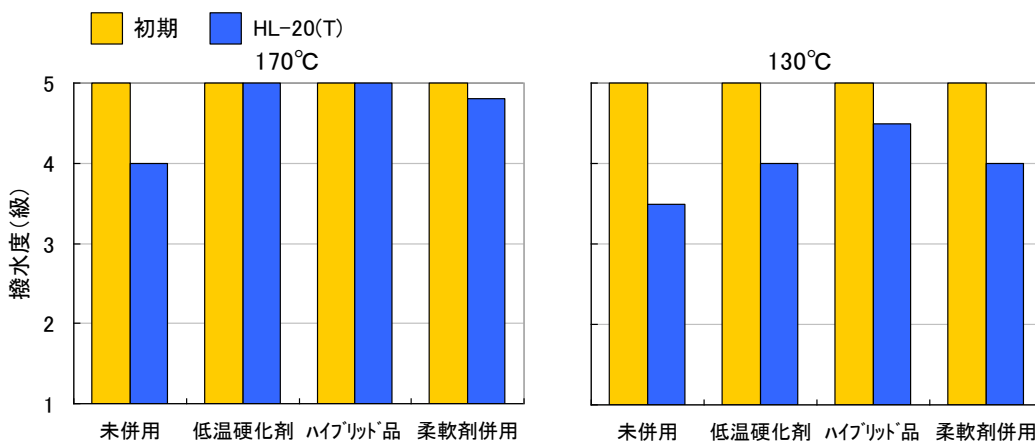


結果として、ハイブリッド品は低温硬化剤よりも良好な柔軟性を示した。また、シリコン系柔軟剤の併用処方と比較してもハイブリッド品の方が柔軟効果は優れている傾向を示した。このように硬化剤成分に柔軟剤成分をハイブリッド乳化したことで、優れた柔軟皮膜の形成を可能にしたと考えられる。

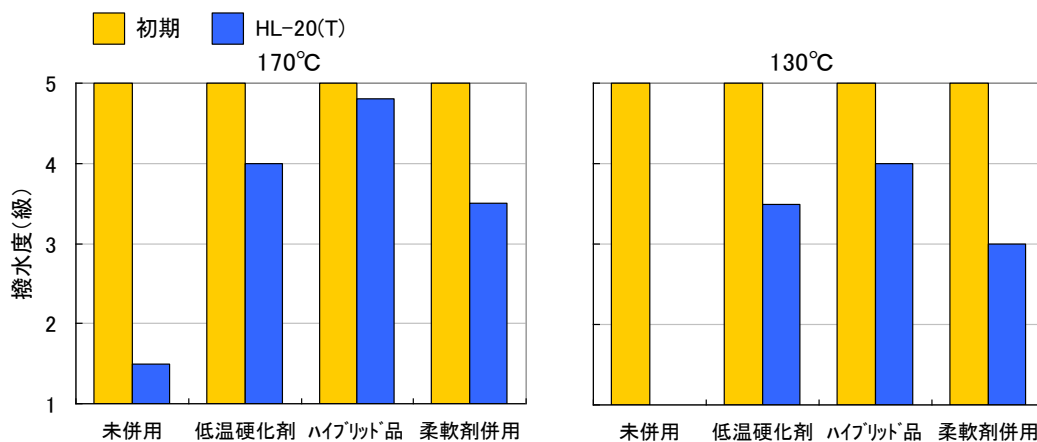
結果としてハイブリッド品は低温硬化剤の加工に伴う風合いの粗硬化に対して、20%以上の柔軟効果を示した。

グラフ17~19に、表18の処方でポリエステル布、ナイロン布、綿布の撥水加工を行い、撥水耐久性を評価した結果を示す。

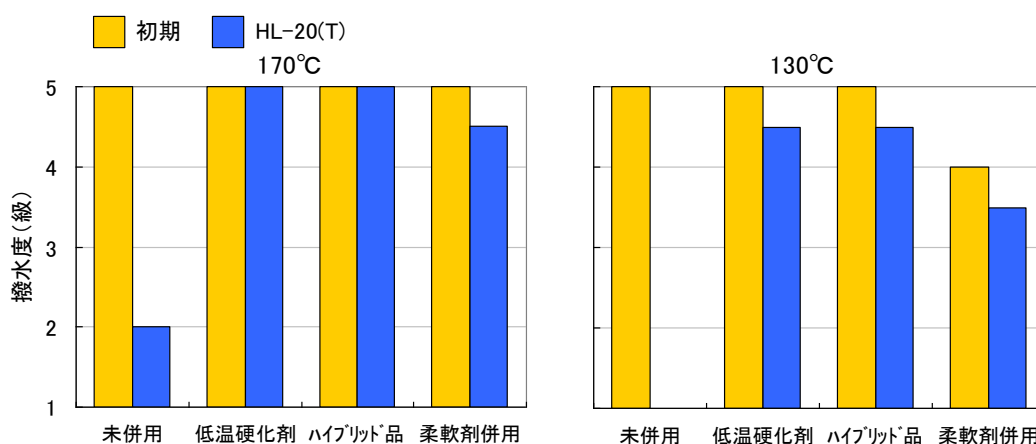
グラフ17 PET布の耐久撥水性 (洗濯後：タンブラー乾燥)



グラフ 18 Ny 布の耐久撥水性（洗濯後：タンブラー乾燥）



グラフ 19 Cotton 布の耐久撥水性（洗濯後：タンブラー乾燥）



低温硬化剤とハイブリッド品の耐久性を比較した結果、ハイブリッド品は低温硬化剤と同等の耐久性を示し、柔軟性に優れるだけでなく低温加工でも高い耐久性を示すことが分かった。

一方、柔軟剤併用では柔軟性の向上は見られたが低温硬化剤と比較して性能低下を引き起こした。このように単純な柔軟剤併用による風合い改善法では、低温硬化剤の低温反応特性を活かした加工が実現できない。このような状況ではハイブリッド品を用いた風合い改善方法が効果的であることが分かった。

ハイブリッド品の使用により、硬化剤に柔軟剤を併用する単純な薬剤配合では得られない柔軟風合いと高耐久性を得ることが可能となった。結果としてハイブリッド品は低温硬化剤の加工に伴う風合いの粗硬化に対して、いずれの繊維素材に対しても風合い測定機（ハンドルオメータ）の結果で 20%以上の柔軟性向上を示した。

2-5 二重結合を有する化合物とのハイブリッド化による接着性能向上(自動車分野)

【実施担当：明成化学工業㈱】

2-5 1. 本課題の研究内容

本検討では、低温硬化剤と二重結合を有する化合物をハイブリッド化することで両薬剤の特徴を併せ持ったハイブリッド品を作成する。二種類の薬剤にはそれぞれ異なった硬化メカニズムがあり、低温硬化剤に新たな架橋ポイントを導入することによって、低温硬化剤単独に比べて飛躍的な性能向上が期待できる。

低温硬化剤と二重結合を有する化合物のハイブリッド乳化の検討、そしてPET タイヤコード加工浴への添加検討を行い、ハイブリッド品のタイヤコード接着性能を評価する。性能評価は、2-3 2. 項で述べた手法と同じ手順でタイヤコードに対するハイブリッド品の加工、タイヤコード・ゴム埋め込み試験片の作成、オートグラフによる剥離試験を行うことで接着力評価を行う。

2-5 2. 本課題の成果

ブロックドポリイソシアネートと二重結合を有する化合物を共乳化することでハイブリッドエマルジョンを作成した。ハイブリッド品を性能評価する際に第一浴、第二浴にエポキシ化合物やラテックスを添加したが、それらの薬剤種については2-3 項の接着加工技術の開発によって求めた結果を適用し、検討を行った。

(タイヤコード加工浴への添加検討)

ハイブリッドエマルジョンをPET タイヤコード加工第一浴に対して添加し、低温硬化剤を単独で使用した加工処方との比較から性能の向上効果を確認したところ、性能の向上は観察されず初期接着については低温硬化剤単独の処方よりも接着力が低下した。一段目の加工にハイブリッドエマルジョンを使用しても、導入している架橋ポイントが作用し難く、接着力の向上に効果を発揮していないと考え二浴目に添加する検討を実施した。結果を以下に示す。

表 19 ハイブリッドエマルジョン二浴目添加 処方

《第一浴》		単位：有効分%
品名	No. 1	
選定したエポキシ化合物	1	
低温硬化剤	1	
浸透剤	0.05	
イオン交換水	98.0	
	100	

《第二浴》 単位：有効分%

品名	No. 101	No. 102	No. 103	No. 104	No. 105	No. 106	No. 107
RF初期縮合物	2.91	2.91	2.91	2.91	2.91	2.91	2.91
ホルマリン	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41
苛性ソーダ	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
選定したVpラテックス	11.67	11.67	11.67	11.67	11.67	11.67	11.67
SBRラテックス	5	5	5	5	5	5	5
低温硬化剤		1.1	3.5	8.6			
ハイブリッドエマルジョン					1.1	3.5	8.6
イオン交換水	79.9	78.8	76.4	71.3	78.8	76.4	71.3
	100	100	100	100	100	100	100

レゾルシン/ホルマリン=1/1.2(mol)
レゾルシン・ホルマリン初期縮合物/ラテックス=1/5(wt)
Vpラテックス/SBRラテックス=70/30(wt)

グラフ 20 ハイブリッドエマルジョン二浴目添加 接着力

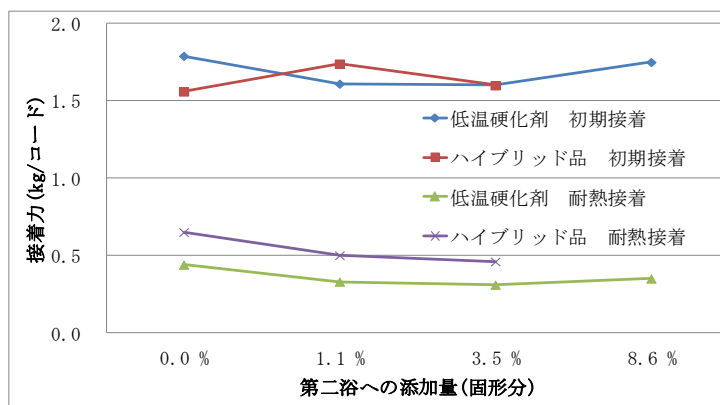
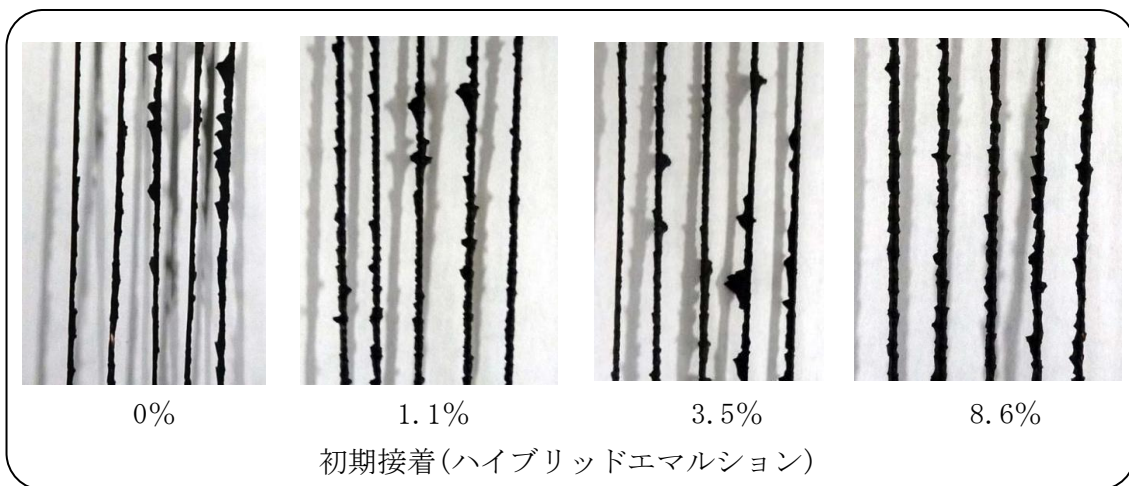


表 20 ハイブリッドエマルジョン二浴目添加 ゴム付き

第二浴 添加硬化剤	硬化剤 第二浴 添加量	コード剥離テスト			
		接着条件	ゴム付き (◎~×)	接着条件	ゴム付き (◎~×)
第二浴 添加なし	0.0%		◎		×++
低温硬化剤	1.1%	初期接着	◎	耐熱接着	×
	3.5%		◎		×~×+
	8.6%		○++		×
	1.1%		◎		△+
ハイブリッドエマルジョン	3.5%	◎	△~△-		
	8.6%	○++	△~△-		



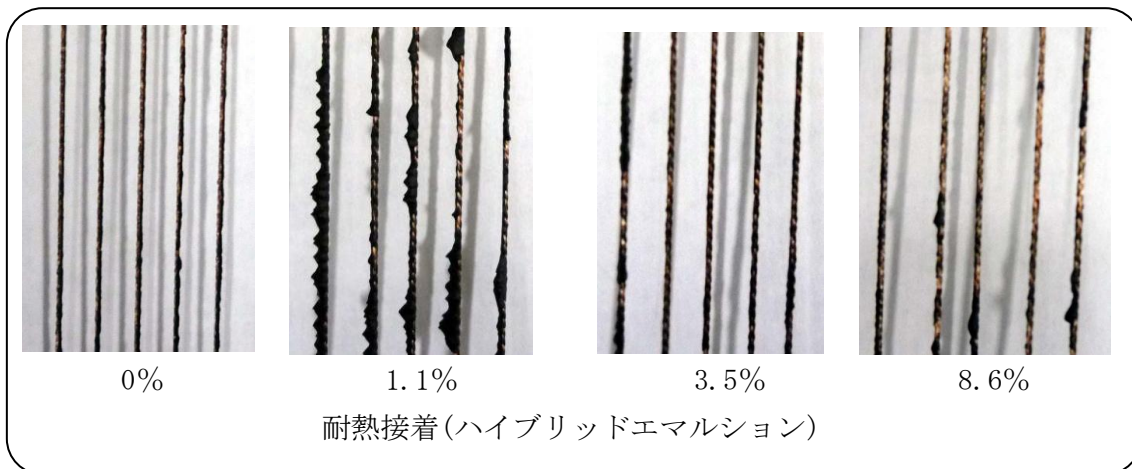


図 10 ハイブリッドエマルジョン二浴目添加 ゴム付き写真

二浴目にハイブリッドエマルジョンを添加すると、低温硬化剤単独を添加した処方に対して接着力の向上が認められた。添加量は少量でも十分な接着力の改善効果があり、量を増やしても性能は向上しなかった。この結果から、ハイブリッドエマルジョンを第二浴に添加することで48%の性能向上を達成した。

(引き抜き接着力)

上記、表 19 の検討処方(第一浴：No. 1、第二浴：No. 105)において引き抜き接着力を測定することで剪断力に対する接着力を観察した。低温硬化剤単独との比較を以下に示す。

表 21 ハイブリッドエマルジョン 引き抜き接着力

一浴 No.	二浴 No.	硬化剤	接着条件	Tテスト kg/cm		接着条件	Tテスト kg/cm	
				resin pick up	接着力 N=7~10、平均値		resin pick up	接着力 N=7~10、平均値
1	101	低温硬化剤	初期接着	6.04 %	18.57	耐熱接着	6.04 %	11.05
	105	ハイブリッドエマルジョン		7.02 %	21.02		7.02 %	10.21

引き抜き接着力については、初期接着では接着力の向上が見られたが耐熱接着は同等であった。

2-6 低温剥離型接着剤の開発

【実施担当：大阪府立大学】

2-6 1. 本課題の研究内容

汎用用途において利用が可能な低温剥離型接着剤を開発する。多官能ブロックドイソシアネート化合物と分解型多官能アルコールを成分とする熱硬化樹脂を設計する。80℃付近の加熱でイソシアネートを遊離するブロックドイソシアネートおよび分解型多官能アルコールは、戦略的基盤技術高度化支援事業（平成21年度補正予算事業）「低温硬化型水系繊維処理剤の開発」ですでに開発したものをを用いた。硬化樹脂中に、熱分解を起こさない光酸発生剤を含ませ、紫外線照射とそれに続く比較的低温での加熱（室温～100℃）により分解する硬化樹脂を開発する。また、樹脂の硬化と分解挙動を解析するとともに、当該樹脂の紙、布、プラスチックに対する接着性能と低温剥離性能を評価する。本課題で開発する剥離型接着剤の概念は図11の通りである。

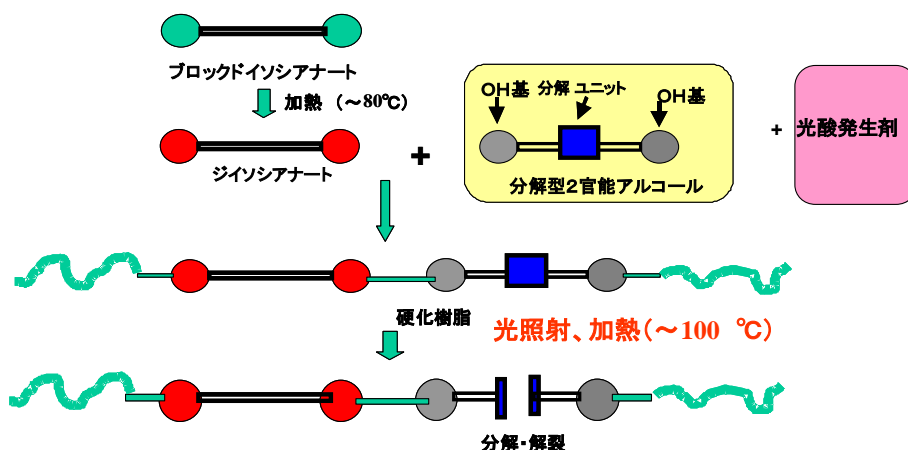
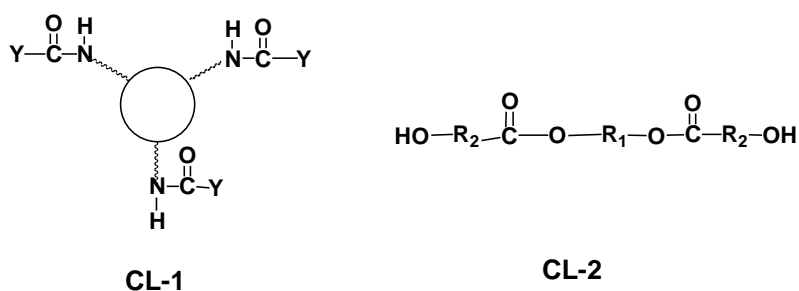


図11 低温剥離型接着剤の概念図

2-6 2. 本課題の成果

分解型硬化樹脂は、ブロックイソシアナートと分解能を有する2官能アルコールから調製した。ブロックドイソシアナート CL-1（戦略的基盤技術高度化支援事業（平成21年度補正予算事業）「低温硬化型水系繊維処理剤の開発」で明成化学が開発）は80℃で熱分解して、多官能イソシアナートを遊離するものをを用いた。また、構成成分である熱分解型2官能アルコール CL-2は戦略的基盤技術高度化支援事業（平成21年度補正予算事業）「低温硬化型水系繊維処理剤の開発」ですでに開発したものをを用いた。



2. 1. CL-1/CL-2 樹脂の熱硬化と熱分解

CL-1におけるブロックダイソシアネート部位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み、光酸発剤を所定量添加した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℃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。CL-1/CL-2樹脂においては、120℃から180℃の加熱で、不溶化率は90%に到達した。200℃以上の加熱温度では、一旦不溶化率は減少するものの、240℃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いる。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。

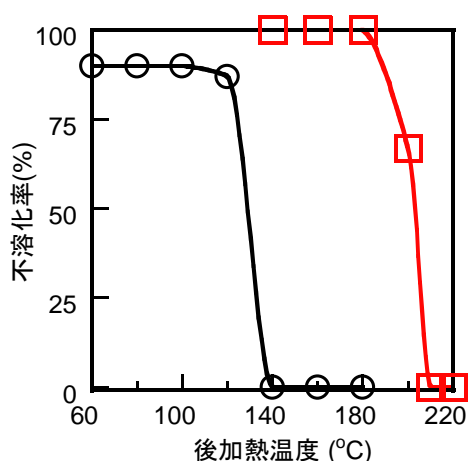


図 12 光酸発生剤を 5wt%含む熱硬化 CL-1/CL-2 フィルムの不溶化率に対する後加熱温度の影響。365nm 光を(□)0 および(○) 200 mJ/cm² 照射した。CL-1 から生成する-NCO 基と CL-2 の-OH 基は等モルとなるように調製した。硬化条件: 120℃, 10 分。後加熱時間: 10 分。アセトン中で 10 分間浸漬した。膜厚: 0.5 ~ 1.0 μm。

次に 120 °C で 10 分間加熱し、得られた光酸発生剤を 5wt%含む熱硬化 CL-1/CL-2 フィルムについて、キセノンランプを用いて 365nm 光を照射し、照射後所定温度で加熱を 10 分間行った。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。光照射後の加熱温度に対する残膜率の変化を図 12 に示す。光未照射のサンプルでは硬化薄膜の分解による可溶化は 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。一方、光照射を行うと、140°C の加熱で完全可溶化した。光酸発生剤の使用と光照射により、分解温度の低温化が達成できた。

2. 2. 樹脂の接着剤としての検討

CL-1/CL-2 樹脂の低温剥離型接着剤としての利用可能性を検討した。ポリアミドフィルムを 10mmX30mm もしくは 20mmX50mm に切断し、光酸発生剤を 5wt%含む CL-1/CL-2 樹脂の溶液を一滴下し、重ね領域を 10mmX10mm もしくは 20mmX20mm とした後、120°C、10 分間加熱接着した。樹脂は硬化し、フィルムは強固に接着した。オートグラフを用いた剪断剥離による接着強度は 29~51N であった。このサンプルに、高圧水銀灯を用いて 365nm 光（光強度：5.0 mW/cm²）を 1 分間照射した後、140°C で 10 分間加熱した後、フィルムの接着強度を観測した。

CL-1/CL-2 樹脂は、光照射と後加熱処理により接着強度が約 10%低下していることがわかった。しかしながら、接着強度低下の効果は十分ではなく、光照射条件や後加熱条件の最適化が必要であることがわかった。

第3章 全体総括

本プロジェクトは、約半年間という短い期間の取り組みであったが6つのテーマに対して精力的に取り組み、各テーマにおいて課題の目標値を上回る性能値を達成した。各々のテーマに対する成果は以下の通りである。

低温硬化型繊維処理剤の製造プロセスの開発に対しては、反応プロセスと乳化プロセスで工程の削減を検討することにより合理的な製造プロセスの開発を実施した。本検討により従来の製造方法から2工程短縮することが可能となった。

また、新たなプロセスで開発した低温硬化剤は、撥水分野・天然皮革分野ともにプロセス変更前と同様、低温による処理で十分な性能を発揮した。この新たに開発した製造プロセスに基づきパイロットスケールでの試作を実施し、低温硬化剤708kgを得た。

低温硬化剤に併用する浸透剤の検討を行い短時間の動的状態での浸透作用に優れる浸透剤の開発に至った。開発浸透剤はイソプロピルアルコール等の水溶性溶剤と比較して揮発性が低く臭気も大幅に抑制されており、繊維加工における揮発性有機化合物の削減にも効果を期待できる。

衣料繊維用途に対する開発浸透剤の応用では、低温硬化剤の加工液に開発浸透剤を併用して撥水加工を行い、撥水性の洗濯耐久性向上効果で評価した。その結果、人工皮革のような濡れ難い素材においては、開発浸透剤の併用により濡れ性が向上し、約20%の耐久性向上を実現することができた。

天然皮革に対する開発浸透剤の応用では、接触角の測定結果から開発浸透剤の添加によって天然皮革に対して濡れ性が向上することが分かった。天然皮革に対して開発浸透剤を添加した系で加工を実施したところ、従来の毒性の強い硬化剤と同等の性能を示した。一方でラボでの試験は、浸透力の差が摩擦堅牢度の評価に現れにくい条件であるため、開発浸透剤の添加有無によって性能に変化は観察されなかった。今後、実機加工のような加工速度の速い条件で開発浸透剤の効果を検証していくことを考えている。

タイヤコード分野に対する開発浸透剤の応用では、今回導入した自動接触角計及び自動表面張力計を用いて濡れ性を調査した。実際の加工浴で想定される200~300mSにおける表面張力は、タイヤコードの加工で実績のあるアニオン性浸透剤と同等で、かつ加工トラブルの原因になる加工浴の泡立ちは抑えられていた。PETタイヤコードと未加硫ゴムとの接着力は、ラボの試験条件では浸透力の違いによる性能差は観察されず、同等の接着力を示した。この点については、実機加工のような加工スピードのある条件下では浸透剤の濡れ性による性能が発揮されると思われる。

低温硬化剤の接着加工技術の開発に対しては、PETタイヤコードに関して、低温硬化剤の性能を最大現引き出すエポキシ化合物とラテックス樹脂の選定、更に性能を向上させる併用薬剤の検討、加工条件(加工濃度、熱処理温度)の検討を詳細に行うことで従来

よりも優れた接着加工技術の開発を行った。その結果、従来の硬化剤による加工に対して95%の性能向上を実現した。

低温硬化剤とシリコン化合物とのハイブリッド化による風合改善に対しては、低温硬化剤成分と柔軟成分であるシリコン化合物とのハイブリッドエマルジョンを開発し、このハイブリッド品を用いて衣料用繊維素材に対する撥水加工を行い、耐久性と柔軟効果を評価した。その結果、開発したシリコンハイブリッド硬化剤は、単純な柔軟剤併用法では得られない高耐久性と柔軟風合いの両立を可能とし、目標性能である20%以上の風合い改善を実現した。このようにシリコンハイブリッド硬化剤は、素材の風合いを重視する高感性衣料素材などの高級衣料用途を含めた幅広い繊維素材用途への展開が期待できる。

低温硬化剤と二重結合を有する化合物のハイブリッド化に対しては、ハイブリッドエマルジョンを製造し、タイヤコード加工浴に添加することで性能の評価を行った。新たな架橋ポイントを低温硬化剤に導入することで接着力の向上が認められ、48%の耐熱接着の向上を達成した。

多官能ブロックダイソシアネート化合物と分解型多官能アルコールを成分とする熱硬化樹脂を設計した。ブロックダイソシアネートと分解型多官能アルコールを成分とした熱硬化樹脂を作成した。硬化樹脂中に、熱分解を起こさない光酸発生剤を含ませ、紫外線照射とそれに続く比較的低温での加熱（～140℃）による多官能アルコール分子の分解を通して硬化樹脂分解を引き起こさせた。樹脂の硬化と分解挙動を解析した。さらに、当該樹脂を接着剤として用いてポリアミドフィルムに対する接着性能と低温剥離性能を評価した。光照射および後加熱により接着力を低下させることができた。