(昭和43年4月16日受理)

塩基性触媒を用いるエポキシ化合物と綿布の ウォッシュ アンド ウェア加工について*

日清紡績株式会社美合工場 本 宮 達 也

ON THE WASH AND WEAR FINISH OF COTTON FABRICS BY EPOXY COMPOUNDS IN THE PRESENCE OF ALKALINE CATALYSTS

By Tatsuya Hongū

(Nissin Spinning Co., Ltd., Miei Mill, 45, Irigome, Miei-cho,
Okazaki City, Aichi Prefecture, Japan)

The effect of different treatments on cotton fabrics with various epoxides in the presence of alkali catalysts on the W & W properties and other properties was investigated. The treatments investigated for cotton fabrics impregnated with epoxides were the wet timing (T), steaming (S), and curing (C). The epoxides used were diglycidyl ether (I), ethylene glycol diglycidyl ether (II), glycerin diglycidyl ether (III), and diethylene glycol diglycidyl ether (V). Sodium hydroxide was used in most of experiments, in which the catalyst was padded before (B) or after (A) epoxide-padding or the catalyst and the epoxide were padded at the same time from a solution of the mixture (W).

The effectiveness of epoxides to improve wet crease recovery in B-T process was in the order, I>III>II>V.

The effectiveness of the epoxide-treatment under wet conditions for improving wet crease recovery and W & W properties was in the order W-T>B-T>W-S>A-T>A-S. Tear strength decreased as the add-on of the epoxide and the wet crease recovery angle increased. Little increase in dry crease recovery was observed in these treatments.

The effectiveness of the epoxide-treatment under curing conditions on both dry and wet crease recovery angles (dry<wet) was in the order, W>A>B.

The most effective catalyst for T process with I was sodium methoxide, and that for S was sodium peroxide. The effect of the solvent of I was investigated. The improvement of the wet crease recovery obtained by treatments under wet conditions was in the order, water>methanol>ethanol>iso-propanol>acetone>dioxane>tetrahydrofuran>benzene.

The effect of combination of the epoxide-treatment and the conventional resin finishing with DM-DHEU was also studied. When resin-finished fabric fabrics were followed by the epoxide-treatment under wet conditions, high dry and wet crease recovery angles resistant to washing and higher retention in tear strength was achieved.

The reactions involved in the treatments described above are discussed in connection with the change in the fabric properties as a result of the treatment. (Received April 16, 1968)

1. 緒 言

低温橋かけ反応をさらに極端にしたものが、いわゆる

* この報文を「エポキシ化合物による綿布のウォッシュ
ユアンドウェア加工に関する研究(第3報) Studies
on the wash and wear finish of cotton fabrics
epoxy compounds (Part 3)」とする。

湿潤橋かけ反応であり、充分膨潤した状態で橋かけを生
成させることによって湿時しわ回復角が付与される。ジ
クロールプロパノール^{1,2)}、エピクロルヒドリン^{3,4,5)}な
どをもちいた湿潤橋かけ反応に関する研究は比較的行な
われているが、水酸化ナトリウムの存在のもとで湿潤状
態で綿布とエポキシ化合物を反応^{6,7,8,9)}させるとき、エ

ポキシ化合物の水溶性と疎水性による防しわ効果, あるいは各種膨潤状態の反応方法による防しわ効果のまとまった研究は少ない。またエポキシ化合物を膨潤状態で反応させるとき, 水酸化ナトリウム以外の塩基性触媒による防しわ効果やエポキシ化合物を各種の溶媒で反応させる防しわ効果やエポキシ化合物を各種の溶媒で反応させたときの防しわ効果についての報告も少ない。

本報では各種の塩基性触媒を用いるエポキシ化合物と綿布を湿润および乾燥状態で反応させるときの処理効果や溶媒効果について, ウォッシュ アンド ウェア加工を得ることを目的として検討を加え, 若干の知見を得たので報告する。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

2.1.1 綿布

前報¹⁰⁾で用いた試料Aを使用した。

2.1.2 エポキシ化合物

前報¹⁰⁾で用いたエポキシドI (ジグリシジルエーテル), エポキシドII (エチレングリコールジグリシジルエーテル), エポキシドIII (グリセリンジグリシジルエーテル), エポキシドV (ジエチレングリコールジグリシジルエーテル)を使用した。

2.1.3 樹脂加工剤

前報¹⁰⁾で用いた DMDHEU (ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素)を使用した。

2.1.4 塩基性触媒

水酸化ナトリウム, 過酸化ナトリウム, メチルアルコール, イソプロピルアミン, テトラメチルアンモニウムヒドロキシドはいずれも市販特級試薬を用いた。

2.1.5 溶媒

ベンゼン, イソプロピルエーテル, ジオキサン, アセトン, イソプロピルアルコール, エチルアルコール, メチルアルコールはいずれも試薬1級を精製して用いた。

2.2 処理

2.2.1 処理液の調製

エポキシドIは水溶液で用い, エポキシドIIIはポリビニールアルコール (市販ポリサイザー 68) 0.5 g/100 mlを用い, コロイドミルで乳化して用いた。エポキシドIIおよびVはイソプロピルアルコールと水 (1:1)¹¹⁾の混合溶媒で用いた。エポキシドI, II, III, Vはそれぞれ所定濃度の処理液と各種の塩基性触媒の所定濃度の処理液とを別々に調製して用いた。

2.2.2 処理方法

別々に調製したエポキシドと塩基性触媒は, つぎの三つの方法を用いタイミング処理, スチーミング処理また

はキュアリング処理で反応した。

(1) アルカリ前パディング・タイミング処理

綿布を塩基性触媒の処理液に回浸し, 2回絞水 (絞り率, 70%) し, つぎにエポキシドの処理液にて2回浸し2回絞水 (絞り率, 70%) した。この処理布を外径4種長さ40 ㎞の中空ビニール管に巻きとり, これを乾燥しないようにポリエチレンシートに包んで所定の温度と時間で反応した。そのあとソーピングをおこなった。

アルカリ前パディング・スチーミング処理法

(1) 同様に処理して中空ビニール管に巻きとり, これを小型エジャーに入れ $100 \pm 1^\circ\text{C}$ で所定の時間反応した。そのあとソーピングをおこなった。

アルカリ前パディング・キュアリング処理

綿布を塩基性触媒の処理液に2回浸し, 2回絞水 (絞り率, 70%) し, つぎにエポキシドの処理液に2回浸し, 2回絞水 (絞り率, 70%) した。これを 40°C で予備乾燥し, 140°C で4分熱処理した。そのあとソーピングをおこなった。

(2) アルカリ後パディング・タイミング処理

綿布をエポキシドの処理液に2回浸し, 2回絞水 (絞り率, 70%) したのち, 予備乾燥をおこない, つぎに塩基性触媒の処理液に2回浸し, 2回絞水 (絞り率, 70%) した。この処理布を中空ビニール管に巻きとり(1)法に従って反応した。そのあとソーピングをおこなった。

アルカリ後パディング・スチーミング処理

(2)法同様に処理して中空ビニール管に巻きとり, これを小型エジャーに入れ $100 \pm 1^\circ\text{C}$ で所定の時間反応した。そのあとソーピングをおこなった。

アルカリ後パディング・キュアリング処理

綿布をエポキシドの処理液に2回浸し, 2回絞水 (絞り率, 70%) したのち, 予備乾燥をおこない, つぎに塩基性触媒の処理液に2回浸し, 2回絞水 (絞り率, 70%) した。これを 40°C で予備乾燥し, 140°C で4分熱処理した。そのあとソーピングをおこなった。

(3) 同浴パディング・タイミング処理

綿布をエポキシドと塩基性触媒を混溶した処理液に2回浸し, 2回絞水 (絞り率, 70%) した。この処理布を中空ビニール管に巻きとり(1)法にしたがって反応した。そのあとソーピングをおこなった。

同浴パディング・スチーミング処理

(3)法同様に処理して中空ビニール管に巻きとり, これを小型エジャーに入れ $100 \pm 1^\circ\text{C}$ で所定の時間反応した。そのあとソーピングをおこなった。

同浴パディング・キュアリング処理

綿布をエポキシドと塩基性触媒を混溶した処理液に2回浸し, 2回絞水 (絞り率, 70%) した。これを 40°C

で予備乾燥し、140°C で4分熱処理した。そのあとソーピングをおこなった。

2.2.3 樹脂加工法

DMDHEU 10 g/100 ml にホウフ化亜鉛 0.5 g/100 ml を加えて処理液とし、これに綿布を2回浸し、2回絞水(絞り率、70%)して、予備乾燥をおこない140°C で4分熱処理した。

2.3 エポキシ基の定量

処理のおわった試料、綿布は蒸留水 100 cc を加え、0.2 N 塩酸でアルカリを中和し、さらに 500 cc ビーカにとった亜硫酸ナトリウムの飽和溶液 200 cc 中に常温で30分浸した。これに Alizarin yellow-R (0.1 g) と Xylenecyanol-FF (0.06 g) を 100 cc の蒸留水に溶解して調製した指示薬 6 ないし 10 滴を加え、遊離した水酸化ナトリウム 0.2 N を塩酸で滴定し、前報¹⁰⁾にしたがって反応率を求めた。

2.4 試験方法

樹脂付着量、乾時、湿時しわ回復角、引裂強度、樹脂脱落率、ウォッシュアンドウェア法(以下 W & W と略記する)、耐洗濯法はいずれも前報¹⁰⁾にしたがった。

2.4.1 引裂強度保持率

未処理布の引裂強度を A、処理布の引裂強度を B とし次式によって求めた。

$$\text{引裂強度保持率}(\%) = \frac{B}{A} \times 100$$

2.4.2 剛軟度

東洋精機製 Gurley's stiffness tester によった。

2.4.3 磨耗(平面)強度

ユニバーサル法¹²⁾にしたがった。

3. 実験結果および考察

3.1 アルカリ前パディング・タイミング処理による

水酸化ナトリウムと各種エポキシの反応

水酸化ナトリウムの存在のもとで各種エポキシと綿布をアルカリ前パディング・タイミング処理で反応したとき、樹脂付着量がしわ回復角と引裂強度におよぼす影響を Fig. 1 に示した。

Fig. 1 に示すように湿時しわ回復角は樹脂付着量が増加するほど高くなり、その効果はエポキシ I > III > II > V の順となり、引裂強度と逆の関係になった。このことは水溶性のエポキシ I および III は疎水性のエポキシ II および V より繊維内に浸透して膨潤状態で橋かけ反応を起すためと思われる。この傾向は分子量の小さいエポキシ I は、分子量の大きいエポキシ III よりも大きい。疎水性のエポキシ II 類も同じような傾向を示し、その効果は水溶性 > 疎水性であった。乾時しわ回復角はエ

Fig. 1. Relationship between the wrinkle recovery angles, tear strength and resin add-on when cotton fabrics were treated with various Epoxides in the presence of sodium hydroxide. Reaction condition: The cotton fabric was padded with sodium hydroxide (3 g/100 ml, wet pick-up, 70%), followed by padding with Epoxide I (20 g/100 ml, wet pick-up, 70%), or with Epoxide II, III, V (20 g/100 ml of 1:1 mixture of water and isopropyl alcohol, wet pick-up, 70%). The impregnated fabric was allowed to react by the wet timing process at 25°C for desired time.

Wet	Dry	Tear strength	
—●—	...○...	—○—	Epoxide I
—■—	...□...	—◐—	Epoxide II
—▲—	...△...	—◑—	Epoxide III
—●—	...●...	—⊙—	Epoxide V

ポキシ I, II, III, V ともに樹脂付着量が増加してもほとんど向上しない。これは膨潤状態での橋かけ反応によるためと思われる。

3.2 アルカリ前パディング・タイミング処理による

水酸化ナトリウムとエポキシ I, III の反応

3.2.1 反応温度と触媒濃度の関係

水酸化ナトリウムの存在のもとで綿布をアルカリ前パディング・タイミング処理でエポキシ I と反応したとき、反応温度と触媒濃度が綿布におよぼす影響を Table 1 に示し、エポキシ III のそれを Table 2 に示した。

エポキシ I の場合は、Table 1 に示すように反応温

Table 1. "Timing" Treatment of Cotton Fabrics with Epoxide I in the Presence of Sodium Hydroxide.

Timing temp. °C	NaOH conc. g/100 ml	Degree of reaction %	Wrinkle recovery angles(W+F) deg.		Tearing strength retained, %		Percentage of resin removed by laundering %	W & W rating		Stiffness mg
			Dry	Wet	After soaping	After 10 launderings		After soaping	After 10 launderings	
20	1.0	45.6	191	275	83	78	9	3	3	3.7
	2.0	70.0	206	300	77	73	11	4	4	3.8
	3.0	91.7	199	300	73	69	12	4	4	4.0
	5.0	100	184	291	72	68	13	4	4	5.3
	10.0	"	210	286	72	66	21	4	3	8.5
	20.0	"	222	280	70	65	25	4	3	10.1
40	1.0	80.3	193	298	78	74	10	4	4	3.8
60	1.0	100	187	295	76	73	11	4	4	3.6
80	0.5	100	180	290	75	71	12	4	4	3.9
100	0.5	100	185	286	74	70	12	4	4	3.8
	1.0	"	190	285	73	69	12	4	4	4.2
	3.0	"	196	283	71	67	18	4	3	5.8
	5.0	"	210	280	69	65	21	4	3	6.5
Control fabric			177	200	100	100	0	1	1	3.5

Reaction condition : The cotton fabric was padded with sodium hydroxide (3 g/100 ml, wet pick-up, 70%), followed by padding with Epoxide I (20 g/100 ml, wet pick-up, 70%). The impregnated fabric was allowed to react by the wet timing process at 20, 40, 60, 80, or 100°C for 6 hours. The treated fabric was soaped with a soap solution (2 g/l soda ash and 3 g/l solid soap) with liquor ratio of 50 : 1 at 60°C for 5 minutes.

Table 2. "Timing" Treatment of Cotton Fabrics with Epoxide III in the Presence of Sodium Hydroxide.

Timing temp. °C	NaOH conc. g/100 ml	Degree of reaction %	Wrinkle recovery angles (W+F) deg.		Tearing strength retained, %		Percentage of resin removed by laundering %	W & W rating		Stiffness mg
			Dry	Wet	After soaping	After 10 launderings		After soaping	After 10 launderings	
20	1.0	28.7	159	255	85	80	7	3	3	3.8
	2.0	65.4	168	256	81	77	7	3	3	4.0
	3.0	90.0	168	280	77	72	9	4	4	4.2
	5.0	100	166	276	76	71	10	4	4	5.8
	10.0	"	199	270	78	73	18	4	3	9.5
	20.0	"	215	265	76	70	23	4	3	11.5
40	1.0	100	193	295	82	77	8	4	4	4.0
60	1.0	100	175	280	81	77	8	4	4	4.2
80	0.5	100	167	280	80	75	8	4	4	4.3
100	0.5	100	175	270	79	75	8	4	4	4.0
	1.0	"	182	266	77	73	11	4	4	4.5
	3.0	"	191	263	75	71	16	4	3	6.2
	5.0	"	210	263	73	69	22	4	3	7.0
Control fabric			177	200	100	100	0	1	1	3.5

Reaction condition : The cotton fabric was padded with sodium hydroxide (3 g/100 ml, wet pick-up, 70%), followed by padding with Epoxide III (20 g of Epoxide III and 0.5 g of PVA in 100 ml water). The impregnated fabric was allowed to react by the wet timing process at 20, 40, 80 or 100°C for 6 hours. The treated fabric was soaped as described in Table 1.

度 20°C のとき触媒濃度 2.0~3.0 g/100 ml で約 300 度の湿時しわ回復角が得られ、W & W は洗たく前および洗たく 10 回後でともに 4 であった。40°C のとき 1.0 g/100 ml で約 298 度の湿時しわ回復角が得られ、60°C の

とき 1.0 g/100 ml で約 295 度、80°C のとき 0.5 g/100 ml で約 290 度、100°C のとき 0.5 g/100 ml で約 286 度のそれぞれの湿時しわ回復角が得られ、W & W は洗たく前および洗たく 10 回後もいずれの場合も 4 であった。

た。引裂強度保持率は湿時しわ回復角が高いほどまた反応温度が高くなるほど低下した。

エポキシドⅢの場合は、Table 2 に示すように反応温度 20°C のとき触媒濃度 3.0 g/100 ml で湿時しわ回復角は約 280 度の値が得られ、W & W は洗たく前および洗たく 10 回後とともに 4 であった。40°C のとき 1.0 g/100 ml で約 295 度、60°C のとき 1.0 g/100 ml で約 280 度、80°C のとき 0.5 g/100 ml で約 280 度、100°C のとき 0.5 g/100 ml で約 270 度のそれぞれの湿時しわ回復角が得られ、W & W は洗たく前および洗たく 10 回後ともにいずれの場合も 4 であった。引裂強度保持率は湿時しわ回復角が高いほどまた反応温度が高くなるほど低下した。

エポキシドⅠ、Ⅲともに各反応温度で触媒濃度がすくなくとも、また多くても充分な湿時しわ回復角が得られなかった。これは触媒濃度がすくないと途中まで橋かけ反応にあづかるが、それ以上では加水分解を起すためと思われる。また触媒濃度が多くなるほど樹脂付着量は増加し剛軟度は大きな値を示すが¹³⁾、そのわりに湿時しわ回復角は大きくならなかった。これは触媒濃度が多いと途中まで橋かけ反応にあづかるが、それ以上ではポリマーを形成するが、特にエポキシドⅢは主鎖中に OH 基を含むため三次元構造を形式して綿布が硬くなり剛軟度は大きな値を示すものと考えられる。このことは樹脂脱落率の大きいことでもわかる。したがって触媒濃度が高ければ主鎖中に OH 基を含むエポキシドを用いたほうが、硬くなることを意味し、擬麻加工に応用できる。またエポキシドⅠやⅢを用いた場合、反応温度と触媒濃度によって、湿時しわ回復角が相違することを意味し、引裂強

度保持率の低下が少ない高い湿時しわ回復角を得るためにはその反応温度にふさわしい触媒濃度を用いて効率よく橋かけ反応をさせ、しかもできるだけ少量の橋かけを効果的な場所につくらせることが必要であることがわかる。

3・2・2 スチーミング処理と触媒濃度の関係

水酸化ナトリウムの存在のもとでエポキシドⅠおよびⅢと綿布をアルカリ前パディング・スチーミング処理で反応したとき、樹脂付着量がしわ回復角と引裂強度におよぼす影響を Fig. 2 に示し、触媒濃度が綿布におよぼす影響を Table 3 に示した。

樹脂加工にスチーミング処理を利用する方法については J. T. Marsh ら¹⁴⁾および小西ら¹⁵⁾によっておこなわれ加工布のしわ回復性と引裂強度、磨耗強度の低下が改善されることを報告している。また T. Franics ら¹⁶⁾は水酸化ナトリウムの存在のもとが綿布をエピクロルヒドリン蒸気と反応させ短時間に湿時しわ回復角を改善することを報告している。

著者らは引裂強度の低下改善を行ない、さらに湿時しわ回復角の向上を短時間に得る目的で、水酸化ナトリウムの存在のもとで綿布をアルカリ前パディング・スチーミング処理で反応したときの綿布の性質について検討を加えた。

Fig. 2-1 に示すように樹脂付着量が 3~4% 付近で、急激に湿時しわ回復角は向上したが、それ以上の付着量では漸増した。また樹脂加工 (DMDHEU を使用) を行なった綿布に対しエポキシド処理を行なったときは Fig. 2-2 に示すように樹脂付着量が 6~7% 付近で、急激に湿時しわ回復角は向上したが、それ以上の付着量では漸

Table 3. "Steaming" Treatment of Cotton Fabrics with Epoxide I, III in the Presence of Various Amounts of Sodium Hydroxide.

Sodium hydroxide conc. g/100 ml	Epoxide I					Epoxide III				
	Resin add-on %	Wrinkle recovery ang. (W+F) deg.		Tearing strength ret. ind. %	Strength of abrasion plane cycle	Resin add-on %	Wrinkle recovery ang. (W+F) deg.		Tearing strength ret. ind. %	Strength of abrasion plane cycle
		Dry	Wet				Dry	Wet		
0	0	177	200	100	233	0	177	200	100	233
0.5	1.1	185	245	80	206	0.5	180	240	88	220
1.0	2.3	188	283	77	220	1.7	185	276	85	228
2.0	2.8	190	291	71	235	2.3	199	280	82	236
3.0	3.3	190	290	70	240	2.6	200	285	79	249
5.0	3.1	205	285	72	265	3.4	205	275	77	263
10.0	4.4	208	283	71	275	3.7	218	270	76	282

Reaction condition : The cotton fabric was padded with various concentration of sodium hydroxide (wet pick-up, 70%), followed by padding with 30 g/100 ml aqueous solution of Epoxide I, or an emulsion Epoxide III (30 g of Epoxide III and 0.5 g of PVA in 100 ml water). The impregnated fabric was treated by steaming at 100°C for 3 min. The treated fabric was soaped as described in Table 1.

Fig. 2-1. Without resin finish Fig. 2-2. With resin finish
Fig. 2. The effects of resin add-on on the wrinkle recovery angles and tear strength when cotton fabrics were treated with Epoxide I or III by the "steaming" treatment in the presence of sodium hydroxide.

Reaction condition: The cotton fabric was padded with sodium hydroxide (3 g/100 ml, wet pick-up, 70%), followed by padding with Epoxide I (20 g/100 ml wet pick-up, 70%), or with Epoxide III (20 g/100 ml, of 1:1 mixture of water and isopropyl alcohol, wet pick-up, 70%). The impregnated fabric was treated by steaming of 100°C for desired time.

Wet	Dry	Tear strength	
—●—	...○...	—○—	Epoxide I
—▲—	...△...	—△—	Epoxide III

増した。反応温度 100°C のスチーミング処理の場合には少ない触媒濃度で短時間に充分橋かけ反応が起り、したがって高い湿時しわ回復角が得られるものと考えられる。このことはスチーミング処理すれば充分膨潤した繊維の内部で橋かけ化が進み、しかも少量の橋かけが効果的な場所にできることを意味している。

乾時しわ回復角はエポキシド処理の場合 (Fig. 2-1) 樹脂付着量が 3~4% 付近でもほとんど向上しない。また樹脂加工とエポキシド処理を併用した場合 (Fig. 2-2) の乾時しわ回復角は樹脂加工が併用されるため向上するが、樹脂付着量 6~7% 付近で一時低下の傾向がみられた。これは樹脂加工で付与された余分な樹脂が水酸化ナトリウムで取除かれるためと思われる。

エポキシド I および III と綿布をアルカリ前パディン

グ・スチーミング処理で反応したとき、水酸化ナトリウムの少ない場合、Table 3 に示すように充分な湿時しわ回復角は得られない。また水酸化ナトリウムの多い場合は、途中まで橋かけ反応が起るがそれ以上では樹脂付着量が多くなっても湿時しわ回復角は得られないが、これはポリマー形成によるものと考えられる。この結果はアルカリ前パディン・タイミング処理の場合 (Table 1, Table 2) とほぼ同様な傾向である。しかし乾時しわ回復角は水酸化ナトリウムの濃度に関係なくほとんど向上しない。

また水酸化ナトリウムの存在のもとでエポキシド I および III と綿布をアルカリ前パディン・スチーミング処理すれば、エポキシド I および III のパッドドライキュア処理によるより同一樹脂付着量¹⁰⁾に対する引裂強度の低下が少ない。これは橋かけ反応に先立ってスチーミング (蒸熱) のため繊維が充分膨潤し、内部ポリマーが形成されるので繊維構造の崩壊を防ぐとともに、パッドドライキュア処理の場合にみられるミクロフィブリル表面の過度の橋かけ化を、避けることができるためと思われる。またエポキシド I およ

び III とともに触媒濃度の変化による処理布の、磨耗強度は Table 3 に示すように一定の値を示し大きな変化はみられなかった。

3.3 水酸化ナトリウムとエポキシド I をタイミング処理で反応したときの防しわ効果

水酸化ナトリウムの存在のもとでエポキシド I と綿布をアルカリ前パディン、アルカリ後パディン、または同浴パディンを行ない、それぞれタイミング、スチーミングまたは、キュアリング処理で反応したときの防しわ効果を Table 4 に示し、エポキシド I の濃度変化による処理方法がしわ回復角と引裂度におよぼす影響を Fig. 3 に示した。

水酸化ナトリウムの存在のもとでエポキシ化合物と綿布を処理する従来の反応^{6,7,8,9)} では、綿布を水酸化ナト

Fig. 3. Relationship between the wrinkle recovery angles, tear strength and concentration of Epoxides I when cotton fabrics were treated with Epoxide I by various techniques in the presence of sodium hydroxide.

Reaction condition: The cotton fabric was padded by B-T, A-T, R-B-T or B-T-R, R-A-T techniques.

B-T: The cotton fabric was padded with sodium hydroxide (3 g/100 ml, wet pick-up, 70%), followed by padding with Epoxide I (various concentrations, wet pick-up, 70%). The impregnated fabric was allowed to react by the wet timing process at 25°C for 6 hr.

A-T: The cotton fabric was padded with Epoxide I (various concentrations, wet pick-up, 70%) followed by padding sodium hydroxide (3 g/100 ml, wet pick-up, 70%). The impregnated fabric was allowed to react by the wet timing process at 25°C for 6 hr.

R-B-T: The cotton fabric was treated with DMDHEU by the conventional pad-dry-cure technique (DMDHEU 10 g and $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ 0.5 g in 100 ml of water, wet pick-up, 70%; pre-dried at 60°C for 10 min. and cured at 140°C for 4 min.). The resin-finished fabric was treated with Epoxide I as follows: The fabric was padded with sodium hydroxide (3 g/100 ml, wet pick-up, 70%), followed by padding with Epoxide I (various concentration, wet pick-up, 70%). The impregnated fabric was allowed to react by the wet timing process at 25°C for 6 hr.

B-T-R: The cotton fabric was padded with sodium

hydroxide (3 g/100 ml, wet pick-up, 70%), followed by padding with Epoxide I (various concentration, wet pick-up, 70%). The impregnated fabric was allowed to react by the wet timing process at 25°C for 6 hr. The epoxide-treated fabric was treated with DMDHEU by the conventional pad-dry-cure technique (DMDHEU 10 g and $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ 0.5 g in 100 ml of water, wet pick-up, 70%; pre-dried at 60°C for 10 min. cured at 140°C for 4 min.).

R-A-T: The cotton fabric was treated with DMDHEU by the conventional pad-dry-cure technique (DMDHEU 10 g and $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ 0.5 g in 100 ml of water, wet pick-up, 70%; pre-dried at 60°C for 10 min. and cured at 140°C for 4 min.). The resin-finished fabric was treated with Epoxide I (various concentration, wet pick-up, 70%), followed by padding with sodium hydroxide (3 g/100 ml, wet pick-up, 70%). The impregnated fabric was allowed to react by the wet timing process at 25°C for 6 hr.

Wet	Dry	Tear strength	
—●—	---○---	—●—	B-T
—●—	---○---	—○—	A-T
—■—	---□---	—●—	R-B-T
—●—	---□---	—○—	B-T-R
—■—	---□---	—○—	R-A-T

リウムで処理した後に、エポキシ化合物で反応させるいわゆるアルカリ前パディング・タイミング処理がとられている。この方法は繊維のもつ -OH 基を水酸化ナトリウムで -ONa にかえ、-ONa とエポキシ基を反応させて橋かけ反応を起して湿時しわ回復角を向上させる方法であるが充分橋かけ反応が進行して繊維構造の崩壊が起り、引裂強度の低下が大きかった。

したがってアルカリ前パディング・タイミング処理を逆にして、綿布をエポキシ化合物で処理した後に、水酸化ナトリウムで反応させるアルカリ後パディング・タイミング処理を行えば、湿時の橋かけ反応が進行するが、エポキシ化合物による内部ポリマーが形成されるので繊維構造の崩壊を防ぐことができるのではないと考えられる。また水酸化ナトリウムとエポキシを混溶すれば当然反応が進行し、加水分解あるいはポリマーが形成されるから、同浴パディング・タイミング処理で反応すれば、エポキシ化合物をあらかじめポリマーを形成させておき、鎖長の長くなった化合物で処理すると同じような防しわ効果が得られると考えられる。このときタイミング処理を用いれば、繊維の崩壊を防ぐため引裂強度の低下の少ない、しかも湿時しわ回復後が短時間に得られることが考えられる。

以上の考えは、いずれも湿潤状態での反応について考

Table 4. The Effects of Laundering the Various Treated of Cotton Fabrics with Epoxide I in the Presence of Sodium Hydroxide.

Techniques	Resin add-on %	Resin removed by 40	Wrinkle recovery ang. (W+F) deg.				Tearing strength retained, %		W & W rating		Stiffness, mg	
	After soaping	laundring %	Dry		Wet		After soaping	After 40 laundrings	After soaping	After 40 laundrings	After soaping	After 40 laundrings
			After soaping	After 40 laundrings	After soaping	After 40 laundrings						
B*1-T*2 treatment* ^a	4.3	36.2	182	180	298	285	74	68	4	3	3.5	3.0
A*3-T treatment* ^b	3.3	40.5	185	183	280	270	76	72	4	3	3.9	3.5
A-S*4 treatment* ^c	3.0	42.3	190	186	277	258	80	76	3	2	3.2	3.0
W*5-T treatment* ^d	4.4	33.7	180	176	310	287	73	70	5	4	4.3	3.9
W-S treatment* ^e	3.8	39.0	187	180	291	282	75	65	4	3	4.2	3.8
R* ^f	4.0	45.7	256	235	248	231	73	68	3	2	3.9	2.7
R-B-T treatment* ^g	7.4	38.3	267	254	300	290	68	58	5	4	4.3	3.9
B-T-R treatment* ^h	8.1	40.2	255	237	306	278	62	51	5	4	5.8	4.3
B-C*6 treatment* ⁱ	2.8	50.2	210	200	245	225	80	73	3	2	4.0	3.2
A-C treatment* ^j	3.4	47.0	236	208	246	238	78	72	3	2	4.2	3.0
W-C treatment* ^k	3.3	54.5	224	210	242	231	79	71	3	2	4.8	3.5
A-C-T treatment* ^l	4.0	43.0	216	208	268	252	76	73	4	2	4.4	3.8
Control fabric	0		170	180	200	210	100	100	1		3.0	2.6

*1, *3; The catalyst was padded before (B) or after (A) Epoxide-padding

*2; Wet timing (T)

*4; Steaming (S)

*5; The catalyst and the epoxide were padded at the same time from a solution of the mixture (W).

*6; Curing (C)

Reaction condition: Sample A was treated under various condition

*^a The cotton fabric was padded with sodium hydroxide (3 g/100 ml, wet pick-up, 70 %), followed by padding with Epoxide I (30 g/100 ml, wet pick-up, 70%). The impregnated fabric was allowed to react by the wet timing process at 25°C for 10 hr.

*^b The cotton fabric was padded with Epoxide I (30 g/100 ml, wet pick-up, 70 %) followed by padding with sodium hydroxide (3 g/100 ml, wet pick-up, 70%). The impregnated fabric was allowed to react by the wet timing process at 25°C for 10 hr.

*^c The cotton fabric was padded with Epoxide I (30 g/100 ml, wet pick-up, 70 %) followed by padding with sodium hydroxide (3 g/100 ml, wet pick-up, 70%). The impregnated fabric was treated by steaming at 100°C for 3 min.

*^d The cotton fabric was padded with sodium hydroxide and Epoxide I from a mixture (NaOH 3 g and Epoxide I 30 g in 100 ml water, wet pick-up, 70 %). The impregnated fabric was allowed to react by the wet timing process at 25°C for 10 hr.

*^e The cotton fabric was padded with sodium hydroxide and Epoxide I from mixture (NaOH 3 g and Epoxide I 30 g in 100 ml water, wet pick-up, 70 %). The impregnated fabric was treated by steaming at 100°C for 3 min.

*^f The fabric was treated with DMDHEU by the conventional pad-dry-cure technique (DMDHEU 10 g and Zn(BF₄)₂ 0.5 g in 100 ml of water, wet pick-up, 70% : pre-dried at 60°C for 10 min. and cured at 140°C for 4 min.).

*^g The cotton fabric was treated with DMDHEU by the conventional pad-cure technique (DMDHEU 10 g and Zn(BF₄)₂ 0.5 g in 100 ml of water, wet pick-up, 70% : pre-dried at 60°C for 10 min. and cured at 140°C for 4 min.). The resin-finished fabric was treated with Epoxide I as follows: The fabric was padded with sodium hydroxide (3 g/100 ml, wet pick-up, 70%), followed by padding with Epoxide I (30 g/100 ml, wet pick-up, 70%). The impregnated fabric was allowed to react by the wet timing process at 25°C for 10 hr.

*^h The cotton fabric was padded with sodium hydroxide (3 g/100 ml, wet pick-up, 70 %), followed by padding with Epoxide I (30 g/100 ml, wet pick-up, 70%). The impregnated fabric was allowed to react by the wet timing process at 25°C for 10 hr. The epoxide-treated fabric was treated with DMDHEU by

the conventional pad-dry-cure technique (DMDHEU 10 g and $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ 0.5 g in 100 ml of water, wet pick-up, 70% : pre-dried at 60°C for 10 min. and cured at 140°C for 4 min.).

*¹ The cotton fabric was padded with sodium hydroxide (3 g/100 ml, wet pick-up, 70%), followed by padding with Epoxide I (30 g/100 ml, wet pick-up, 70%). The impregnated fabric was treated by curing at 140°C for 4 min.

*² The cotton fabric was padded with Epoxide I (30 g/100 ml, wet pick-up, 70%), followed by padding with sodium hydroxide (3 g/100 ml, wet pick-up, 70%). The impregnated fabric was treated by curing at 140°C for 4 min.

*³ The cotton fabric was padded with sodium hydroxide and Epoxide I from a mixture (NaOH 3 g and Epoxide I 30 g in 100 ml water, wet pick-up, 70%). The impregnated fabric was treated by curing at 140°C for 4 min.

*⁴ The cotton fabric was padded with Epoxide I (30 g/100 ml, wet pick-up, 70%), followed by padding with sodium hydroxide (3 g/100 ml, wet pick-up, 70%). The impregnated fabric was treated by curing at 140°C for 4 min. The treated fabric was padded with sodium hydroxide (1 g/100 ml, wet pick-up, 70%). The impregnated fabric was allowed to react by the wet timing process at 25°C for 10 hr.

The treated sample was soaped as described in Table 1.

えたが、乾燥状態での反応、すなわちパッドドライキュア法で処理すれば塩基性触媒の存在のもとであっても当然非膨潤状態での橋かけ反応が起るわけで乾時しわ回復角の向上が期待できる。また湿時しわ回復角は多くを望めないが、繊維の崩壊は少ないものと考えることができる。

以上の考えにもとづいて検討した結果は Table 4 に示すように湿潤状態での反応と乾燥状態での反応に明瞭な差がみられた。

先づ湿潤状態での反応ではアルカリ前パディング・タイミング処理、アルカリ後パディング・タイミング処理およびスチーミング処理、同浴パディング・タイミング処理およびスチーミング処理のいずれの場合でも湿時>乾時のしわ回復角を示した。樹脂付着量、湿しわ回復角および W & W の効果は同浴パディング・タイミング処理>アルカリ前パディング・タイミング処理>同浴パディング・スチーミング処理>アルカリ後パディング・タイミング処理>アルカリ後パディング・スチーミング処理の順となったが、乾時しわ回復角はほとんどを得られなかった。引裂強度保持率は樹脂付着量湿時しわ回復角および W & W の効果の大きいほど小さく、逆の関係を示した。また剛柔度は湿時しわ回復角および W & W の効果が大きいほどそれらの間に大きな差はないが、やや大きい値を示した。これは処理布が硬い風合になることを意味する。これらの結果は洗たく 10 回後でもほぼ同じような傾向を示した。

また湿潤状態におけるそれぞれの処理の違いによる効果は次のようになった。すなわちアルカリ前パディング・タイミング処理とアルカリ後パディング・タイミング処理を比較すると湿時しわ回復角はアルカリ前パディング・タイミング処理のほうが、アルカリ後パディング・タイミング処理より高く得られたが、引裂強度保持

率はアルカリ後パディング・タイミング処理のほうがアルカリ前パディング・タイミング処理より大きく、このことは繊維をアルカリセルロースにしてエポキシ基と反応させたほうが、橋かけ反応が充分起ることを示し、アルカリ後パディング・タイミング処理はエポキシドを繊維の内部にポリマーを形成させるため、橋かけ反応が充分起らず、したがって湿時しわ回復角は充分付与されないが、繊維構造の崩壊を防ぐため引裂強度保持率が大きいものと考えられる。

アルカリ後パディング・スチーミング処理はアルカリ後パディング・タイミング処理よりスチーミング(蒸熱)処理のため繊維が急激に膨潤し、湿時の橋かけが急速に進行するため、内部ポリマーが形成され、タイミング処理より湿時しわ回復角は劣るが、繊維構造の崩壊は少なく、したがってスチーミング処理の引裂強度保持率はタイミング処理より大きいものと考えられる。

次に同浴パディング・タイミング処理の湿時しわ回復角のほうがアルカリ前パディング・タイミング処理より大きい。水酸化ナトリウムとエポキシド I を混合すると水酸化ナトリウム濃度が 1~2 g/100 ml のときエポキシド I が任意の濃度で 20~30 分後に昇温し、また水酸化ナトリウムの濃度が 3 g/100 ml のときは 20~50 分後には同浴処理液は 80~100°C に上昇する。これはエポキシド I の開環反応、重合反応がはげしく起るためと思われる。したがって綿布をこれらの反応生成物と反応させると反応熱が、かなり影響して、繊維の内部に浸透して少量の橋かけが効果的な場所に起り、湿時しわ回復角は高く得られるものと思われるが、逆に引裂強度保持率は低下する。これらのことよりあらかじめポリマー形成を行なった同浴パディング・タイミング処理の場合と行なわないアルカリ前パディング・タイミング処理の場合とでは防しわ効果に若干の差違が認められることになると思

われる。

同浴パディンクのタイミング処理とスチーミング処理を比較すると、湿時しわ回復角はタイミング処理より高い値が得られたが、引裂強度保持率はスチーミング処理のほうが、タイミング処理より大きい。このことはタイミング処理では、長時間膨潤状態で水酸化ナトリウムの存在のもと綿布とエポキシドIが反応し、橋かけ剤が繊維の内部に充分滲透して、湿時橋かけ反応が効果的に起るものと思われるが、一部ポリマーの形成した反応生成物が繊維表面に沈着するため綿布の硬さを増し、布の引裂強度が低下するものと思われる。しかしスチーミング処理では湿時しわ回復角はタイミング処理よりやや低く、これは繊維内部にポリマーと橋かけ剤の両方を固着させることにより、引裂強度の低下がタイミング処理より改善されるものと思われる。

塩基性触媒の存在のもと乾燥状態での反応における樹脂付着量、乾時湿時しわ回復角およびW & Wの効果は同浴パディンク・キュアリング処理>アルカリ後パディンク・キュアリング処理>アルカリ前パディンク・キュアリング処理の順となり、いずれの処理の場合も湿時>乾時のしわ回復角を示したが、酸性触媒の存在のもと乾燥状態での反応¹⁰⁾のときより湿時と乾時の両しわ回復角は小さい値であった。これは乾燥状態での橋かけ反応が起れば、当然非膨潤状態での橋かけ反応が起り、乾時しわ回復角が付与されるが、塩基性触媒は酸性触媒より乾燥状態での触媒効果は劣るため充分な橋かけ反応が起らないため、乾時のしわ回復角の向上が少ないためと思われる。また湿時しわ回復角の向上が少ないのは、橋かけ反応の起こる温度における湿潤状態での反応時間が少ないためと思われる。これは同浴パディンク・スチーミング処理における湿時しわ回復角が同浴パディンク・キュアリング処理より高いことでもわかる。また乾燥状態で反応した場合の洗たく40回後の樹脂脱落率は、湿潤状態で反応したときのそれより大きく、洗たく40回後のW & Wは2となった。これは乾燥状態での反応では塩基性触媒の存在のもと綿布とエポキシ化合物が反応すると、加水分解あるいはポリマーが形成され、一部未反応エポキシ基が残存しこれらが、洗たくによって脱落するものと思われる。これは充分反応が進んでいると推察される湿潤状態で反応させた場合は樹脂脱落率が少なく、洗たく40回後のW & Wも3~4であることよりわかる。またアルカリ後パディンク・キュアリング処理を再び1%の水酸化ナトリウムでパディンクして10時間のタイミング処理を行なうと湿時しわ回復角はアルカリ後パディンク・キュアリング処理より向上し、しかも洗

たく40回後の樹脂脱落率が小さいことでもわかる。

ウォッシュアンドウェア加工においては湿時しわ回復角が第一義的に考えられた²⁾が、実用の点では乾時と湿時の両方の防しわ性が要求される。このため従来、満足できる乾時しわ回復角を綿布に付与するためには湿潤橋かけ反応の前（これを前樹脂加工と略記する）か、後（これを後樹脂加工と略記する）に綿布を樹脂加工することが必要であるといわれた^{17,18)}。J. T. Marshら¹⁹⁾によれば、初期のBelfast*加工²⁾はジクロロプロパノールの湿式橋かけ反応で湿時しわ回復角を綿布に付与し、ついでアミノ系樹脂で樹脂加工して乾時しわ回復角を付与していたが、これを逆に加工することにより耐久性のある乾時と湿時の両しわ回復角が得られ、強度が改善されたと報告している。滝崎ら²⁰⁾はトリアゾン樹脂で綿布を樹脂加工し、つぎに水酸化ナトリウムの存在のもとでエポキシ化合物の湿式処理を行ない、トリアゾン樹脂自体の耐酸性が増大することを報告している。

著者らは樹脂加工剤にDMDHEUを用いて、前樹脂加工（DMDHEUで樹脂加工した後、NaOH-Epoxyde処理）および後樹脂加工（NaOH-Epoxyde処理後、DMDHEUで樹脂加工処理）を行なったところ、Table 4に示すように湿時しわ回復角は後樹脂加工>前樹脂加工の順に大きく、乾時しわ回復角および引裂強度については、その逆になることがわかった。また洗たく40回でもほぼ同様な傾向がみられたが、後樹脂加工は洗たく回数が多くなるほど、樹脂付着量が少なくなり、乾時しわ回復角は前樹脂加工より低下した。このことは、後樹脂加工では、洗たく回数が増加するほど、樹脂が脱落するためと思われる。また前樹脂加工が洗たくに対し後樹脂加工よりも高い乾時湿時しわ回復角と引裂強度の低下の少ないことと、耐久性を示すのは、橋かけ分布が適切に行なわれるためと思われる。前樹脂加工および後樹脂加工の湿時しわ回復角、W & W性は樹脂加工よりすぐれた効果が認められた。

エポキシドIの濃度変化による処理方法がしわ回復角と引裂強度に及ぼす影響はFig. 3に示すようにアルカリ前パディンク・タイミング処理とアルカリ後パディンク・タイミング処理を比較するとアルカリ前パディンク・タイミング処理のほうが、湿時しわ回復角の向上が著しい。これはエポキシドIの濃度が高くなると、エポキシドIが繊維に滲透し、ミクロフィブリル間の橋かけ反応ばかりでなくラメラ間の橋かけ反応が起る²¹⁾ためと思われる。

乾時しわ回復角はアルカリ後パディンク・タイミング処理がアルカリ前パディンク・タイミング処理よりも高い。これはアルカリ後パディンク・タイミング処理でエ

* Derring-Milliken Research Corp. の商標

ポキシドIと綿布を反応するとき、エポキシドIを綿布にパディングしたのち、予備乾燥の状態によって塩基性触媒の不存の乾燥状態で一部橋かけ反応が起り、このため乾時しわ回復角が向上するものと思われる。引裂強度はアルカリ後パディング・タイミング処理>アルカリ前パディング・タイミング処理の順に低下が少なく、この傾向は、エポキシドIの濃度の変化によってもほぼ同様であった。

樹脂加工した綿布をアルカリ前パディング・タイミング処理またはアルカリ後パディング・タイミング処理で反応すれば、エポキシドの濃度が高くなるほど乾時と湿時の両しわ回復角は向上し、逆に引裂強度は低下した。湿時しわ回復角は樹脂加工—アルカリ前パディング・タイミング処理>樹脂加工—アルカリ後パディング・タイミング処理の順に効果があり、乾時しわ回復角および引裂強度の低下はともにその逆となり、この傾向はエポキシドIの濃度の変化によってもほぼ同様であった。

アルカリ前パディング・タイミング処理したものを樹脂加工すると湿時しわ回復角は樹脂加工—アルカリ前パディング・タイミング処理するより高く得られるが、逆に引裂強度の低下は大きく、また乾時しわ回復角は樹脂加工—アルカリ前パディング・タイミング処理するより低かった。この傾向はエポキシドIの濃度の変化によってもほぼ同様であった。

3.4 アルカリ前パディング・タイミング処理および

スチーミング処理における各種塩基性触媒の効果

各種塩基性触媒の存在のもとで綿布をアルカリ前パディング・タイミング処理およびスチーミング処理でエポキシドIと反応したとき、樹脂付着量としわ回復角の関係を Table 5 に示した。

湿時しか回復角に対しては Table 5 に示すようにタイミング処理ではメチルアルコール>水酸化ナトリウム>過酸化ナトリウム>テトラメチルアンモニウムヒドロキシド>イソプロピルアミンの順に効果があった。前4者の間には大きな差はないが、特にメチルアルコール²³⁾は水酸化ナトリウムより効果のあることはアルコールの膨潤能効果が寄与するためと思われる。

またスチーミング処理では過酸化ナトリウム=水酸化ナトリウム>メチルアルコール>テトラメチルアンモニウムヒドロキシド>イソプロピルアミンの順に湿時しわ回復角の向上に効果があった。過酸化ナトリウム²³⁾は水酸化ナトリウムと同等の効果があるが、過酸化ナトリウムで反応するほうが水酸化ナトリウムで反応するより綿布はやや白く仕上がった。これは発生機の酸素による酸化作用で綿布に付着している不純物が漂白されるためと思われる。アルカリ前パディング・タイミング処理でのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド²⁴⁾は水酸化ナトリウムとほぼ同程度の湿時しわ回復角が得られた。イソプロピルアミンをもちいた場合では樹脂付着量は他の触媒をもちいた場合より大きいにもかかわらず、湿時しわ回復角の向上はタイミング処理およびスチーミング処理いずれの場合にも得られなかった。これは橋かけ反応にあづからないでポリマーが形成したためと思われる。したがってイソプロピルアミンは橋かけ触媒としては不適当であることがわかる。

各種塩基性触媒を用いてタイミング処理およびスチーミング処理をおこなった場合、湿時しわ回復角はスチーミング処理では3分の反応で高い湿時しわ回復角が得られたが、同程度の湿時しわ回復角はタイミング処理の反応では約10時間必要であった。スチーミング処理で反

Table 5. "Timing" or "Steaming" Treatment of Cotton Fabrics with Epoxide I in the Presence of Various Alkaline Catalysts.

Catalyst	Timing treatment			Steaming treatment		
	Resin add-on %	Wrinkle recovery ang. (W+F) deg.		Resin add-on %	Wrinkle recovery ang. (W+F) deg.	
		Dry	Wet		Dry	Wet
Sodium hydroxide	5.6	185	296	3.5	190	296
Sodium peroxide	5.0	188	295	3.5	193	296
Sodium methylate	5.5	180	298	3.8	185	293
Tetramethyl ammonium hydroxide	4.5	195	294	3.0	180	294
Isopropyl amine	6.5	223	246	4.3	218	245
Control fabric	0	177	200	0	177	200

Reaction condition : The cotton fabric was padded with various alkaline catalyst (3 g/100 ml, wet pick-up, 70 %), followed by padding with Epoxide I (30 g/100 ml, wet pick-up, 70 %). The impregnated fabric was allowed to react by the timing process at 25°C for 10 hr. or the impregnated fabric was treated by steaming at 100 °C for 3 min. The treated fabric was soaped as described in Table 1.

Table 6. "Timing" or "Steaming" Treatment of Cotton Fabrics with Various Solvents of Epoxide I in the Presence of Sodium Hydroxide.

Solvent	Mol. wt.	Timing treatment			Steaming treatment		
		Resin add-on %	Wrinkle recovery ang. (W+F) deg.		Resin add-on %	Wrinkle recovery ang. (W+F) deg.	
			Dry	Wet		Dry	Wet
Benzene	78	2.8	182	270	1.3	185	263
Tetrahydrofuran	72	3.1	185	276	1.8	188	270
Dioxane	88	3.7	192	280	2.0	190	276
Acetone	58	4.0	190	285	2.3	195	280
Isopropyl alcohol	60	4.3	185	288	2.6	190	285
Ethyl alcohol	46	4.5	180	290	3.0	181	286
Methyl alcohol	32	4.8	183	293	3.3	187	288
Isopropyl alcohol+water (1:1)		5.0	188	295	3.5	192	290
Ethyl alcohol+water (1:1)		5.1	185	297	3.4	183	292
Methyl alcohol+water (1:1)		5.2	190	297	3.6	185	294
Water	18	5.2	190	305	3.8	188	295
Control fabric		0	177	200	0	177	200

Reaction condition : The cotton fabric was padded with sodium hydroxide (wet pick-up, 70%), followed by padding with Epoxide I (30 g/100 ml, wet pick-up, 70%) in various solvents. The impregnated fabric was allowed to react by the timing process at 25°C for 10 hours or the impregnated fabric was treated by steaming at 100°C for 3 min. The treated fabric was soaped as described in Table 1.

応すれば短時間で高い湿時しわ回復角が得られるのは繊維が充分膨潤し橋かけ反応が早く起るためと思われる。

3.5 各種溶媒の効果

水酸化ナトリウムの存在のもとでエポキシド I (水溶液またはジオキサン溶液) と綿布をアルカリ前パディング・タイミング処理で反応するとき、反応時間がしわ回復角と樹脂付着量におよぼす影響を Fig. 4 に示した。また水酸化ナトリウムの存在のもとで各種溶媒にとおしたエポキシド I と綿布をアルカリ前パディング・タイミング処理あるいはスチーミング処理で反応させたときの樹脂付着量としわ回復角の関係を Table 6 に示した。

極性と親水性の影響をもつ溶剤が繊維に対してどの程度の膨潤をあたえるかを、湿時しわ回復角の向上よりみるためまずジオキサンで綿布を処理した。Fig. 4 に示すように反応温度が 20°C より 60°C 高くなるにしたがって高い湿時しわ回復角が得られたが、湿時しわ回復角は、反応温度と時間により相違を示した。

水溶液では Fig. 4-1 に示すように 20°C のとき反応時間 10 時間付近まで急激に湿時しわ回復角は高くなるが、その後は漸増し 18 時間付近ではほぼ飽和点に達し、樹脂付着量は 5.8% になった。40°C では 6 時間付近まで急増するが、その後漸増し、12 時間付近ではほぼ飽和点に達し、樹脂付着量は 6.2% となった。60°C では 6 時間付近まで急増し、その後漸増し、9 時間付近で、ほぼ

飽和点に達し、樹脂付着量は 6.1% になった。100°C では 4 時間付近まで急増し、その後漸増し、6 時間付近ではほぼ飽和点に達し、樹脂付着量は 6.7% になった。したがって低温ほど長い反応時間で高い湿時しわ回復角が得られ、高温になるほど短い反応時間で高い湿時しわ回復角が得られる。このことは反応温度は湿時しわ回復角に非常に影響を与えることを意味している。

ジオキサンの場合には Fig. 4-2 に示すように、Fig. 4-1 とほぼ同様な向を示した。このことは水、ジオキサンいずれの溶媒でも温度が高くなるほど繊維が膨潤し、この状態で橋かけ反応がおこるためと思われる。水、ジオキサンを比較すると、水を用いたほうがジオキサンの場合より高い湿時しわ回復が得られた。これは水のほうが繊維に対して大きい膨潤をあたえるためと思われる。

また各種溶媒の湿時しわ回復角に対する効果は Table 6 に示すようにタイミング処理、スチーミング処理ともに水>メタノール>エタノール>イソプロピルアルコール>アセトン>ジオキサン>テトラヒドロフラン>ベンゼンの順となった。この結果極性の大きい溶媒ほど効果は大きい。これは溶媒による滲透能の差に関連するものと思われ、水溶液や低級アルコールほど綿布に対する膨潤能が大になり、橋かけ剤が繊維の内部まで滲透して橋かけ反応を起し、この結果湿時しわ回復角は向上すると考えることができる。この考察は上にのべた樹脂付着量

Fig. 3-1. Solvent (water)

Fig. 4-2. Solvent (Dioxane)

Fig. 4. The effects of reaction time on the wrinkle recovery angles and resin add-on when cotton fabrics were treated with Epoxide I dissolved in various solvents in the presence of sodium hydroxide.

Reaction condition: The cotton fabric was padded with sodium hydroxide (3 g/100 ml, wet pick-up, 70%), followed by padding with Epoxide I (20 g/100 ml, wet pick-up, 70%). The impregnated fabric was allowed to react by the wet timing process at 20, 40, 60 or 100°C.

Wet	Dry	Tear strength	
—●—	...○...	—○—	20°C
—▲—	...△...	—△—	40 "
—■—	...□...	—□—	60 "
—■—	...■...	—●—	100 "

の増加からもうらづけられる。

溶媒の防しわ性におよぼす効果は P. S. Minhas ら²⁶⁾が種々の溶媒で膨潤させた状態におけるアクセシビリティを求めた結果とほぼ一致した。また繊維の膨潤に水の存在が大きく影響することもわかった。

乾時しわ回復角は Fig. 4-1 に示すように温度が高くなっても向上はみられないが、Fig. 4-2 では反応温度が 60°C 以上で反応時間が長いほど乾時しわ回復角は向上することがわかった。これはこの温度で溶媒が蒸発し、このため反応温度が高く、反応時間が長いほど乾燥に近い状態で橋かけ反応が起り、この結果乾時しわ回復角が向上するものと思われる。

4. 総 括

以上の実験結果から次のことがいえる。

1. 水酸化ナトリウムの存在のもとで各種エポキシド

と綿布をアルカリ前パディング・タイミング処理で反応すると

(1) 湿時しわ回復角は樹脂付着量が増加するほど高くなり、その効果はエポキシド I > III > II > V の順となったが、引裂強度はその逆の関係になった。湿潤状態での橋かけ反応では乾時しわ回復角に得られなかった。

(2) エポキシド I, III とともに湿時しわ回復角は反応温度と塩基性触媒濃度によって相違を示し、触媒濃度が高いほど硬く仕上がった。

2. エポキシド I, III をアルカリ前パディングス・ステーミング処理で反応すると、湿時しわ回復角は樹脂付着量が 3~4% で急激に向上し、それ以上の付着量では漸増した。樹脂加工布のそれは樹脂付着量が 6~7% 付近で急激に向上し、それ以上の付着量では漸増した。

3. 湿潤状態での反応はアルカリ前パディング・タイミング処理、アルカリ後パディング・タイミング処理お

よびスチーミング処理、同浴パディング・タイミング処理およびスチーミング処理のいずれの場合でも湿時>乾時のしわ回復角を示した。

4. 湿潤状態の反応における樹脂付着量、湿時しわ回復角および W & W の効果は同浴パディング・タイミング処理>アルカリ前パディング・タイミング処理>同浴パディング・スチーミング処理>アルカリ後パディング・タイミング処理>アルカリ後パディング・スチーミング処理の順となったが、乾時しわ回復角はほとんど得られなかった。引裂強度保持率は樹脂付着量、湿時しわ回復角および W & W の効果の大きいほど小さく、それと逆の関係を示し、剛軟度はそれらの効果が大きいほど大きい値を示した。これらの傾向は洗たく 40 回後でもほぼ同様であった。

5. 乾燥状態での反応における樹脂付着量、乾時湿時しわ回復角および W & W の効果は同浴パディング・キュアリング処理>アルカリ後パディング・キュアリング処理>アルカリ前パディング・キュアリング処理の順となり、そのいずれの処理の場合でも湿時>乾時のしわ回復角を示した引裂強度保持率は樹脂付着量、乾時湿時しわ回復角および W & W の効果の大きいほど小さく、それと逆の関係を示した。洗たく 40 回後でもほぼ同様な傾向を示したが、洗たく 40 回後の樹脂脱落率は湿潤状態での反応より大きかった。乾燥状態での反応したものを、さらに湿潤状態で反応すれば湿時しわ回復角が乾燥状態での反応のときより向上した。

6. 前樹脂加工と後樹脂加工を比較すると、湿時しわ回復角の効果は前樹脂加工<後樹脂加工の順となり、前樹脂加工、後樹脂加工ともに樹脂加工よりすぐれた効果が認められた。また前樹脂加工、後樹脂加工の乾時しわ回復角および引裂強度の低下は前樹脂加工>後樹脂加工の順となり、乾時しわ回復角は樹脂加工とはほぼ同様な値を示したが、引裂強度の低下は樹脂加工がその両者より少なかった。

7. 各種の塩基性触媒による湿時しわ回復角の効果は、アルカリ前パディング・タイミング処理ではメチルアルコール>水酸化ナトリウム>過酸化ナトリウム>テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド>イソプロピルアミンの順となり、アルカリ前パディング・スチーミング処理では、過酸化ナトリウム=水酸化ナトリウム>メチルアルコール>テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド>イソプロピルアミンの順となった。

8. 各種の溶媒による湿時しわ回復角の効果は、アルカリ前パディング・タイミング処理およびアルカリ前パディング・スチーミング処理ともに水>メタノール>エタノール>イソプロピルアルコール>アセトン>ジオキ

サン>テトラヒドロフラン>ベンゼンの順となった。乾時しわ回復角は反応温度が 60°C 以上で反応時間が長いほど向上する傾向がみられた。

付 記

本研究の発表を許可された日清紡績株式会社、ならびに常務取締役岡田稔工務本部長および田中幸一美合工場長に深甚なる謝意を表する。またご指導を賜った美合工場林忠男研究所課長に感謝の意を表する。

文 献

- 1) B. J. Brown, L. Steger (to Forthergill and Harvey, Ltd.) B. P. 695,282 (1953. 8.26 : Gf G. C. Mussel, *Ind. Textile.*, 69, 103 (1952)
- 2) Deering-Miliken Research Corp., B. P. 855,547 (1960); Deering-Miliken Research Corp., U. S. P. 2,985,501 (May 23. 1961); 特公昭 34-5250
- 3) J. B. McKelvey, R. R. Benerite, R. J. Berni and B. G. Burgis; *J. Applied Poly. Sci.*, 7, 1371 (1963)
- 4) J. B. McKelvey, R. R. Benerito, R. J. Berni and C. A. Hattox; *Textile Res. J.*, 34, 759 (1964)
- 5) J. T. Marsh; *Textile Manuf.*, 93, 25 (1967)
- 6) J. B. McKelvey, B. G. Webre, E. Klein; *Textile Res. J.*, 29, 918 (1959)
- 7) E. W. Jones, J. A. Rayburn; *J. Applied Poly. Sci.*, 5, 714 (1961)
- 8) J. B. McKelvey, R. R. Benerito, B. G. Webre, R. J. Berni; *J. Polymer Sci.*, 51, 209 (1961)
- 9) H. M. Ziifle, R. R. Benerito, R. J. Berni, A. M. Cannizzoro; *Textile Res. J.*, 38, 1101 (1968)
- 10) 本宮達也; 織学誌, 25, 502 (1969)
- 11) 寺田仁計, 根本嘉郎; 名市工研報, No. 35, 22 (1996)
- 12) JIS L 1004-1959
- 13) 本宮達也, 中瀬博文 (日清紡); 特公昭 39-12098
- 14) B. P. 704, 143 (1954)
- 15) 小西行雄, 田中隆吉, 吉武春男, 林 茂助, 三井忠直; 日本綿業技術研究所, 研究報告, No. 43, 25 (昭和 35 年)
- 16) T. Francis and M. L. Staples; *Textile Res. J.*, 33, 583 (1963)
- 17) S. P. Young; *Textile Industries*, July, 113 (1961)
- 18) F. Nestelberger; *Melliand Textil-Berichte*, 43, 504 (1962)
- 19) J. T. Marsh; *Textile Manuf.*, 90, 197 (1964)
- 20) 滝崎巖, 沖藤十太 (東洋紡); 特公昭 39-29298
- 21) W. A. Reeves, R. M. Kullman, J. G. Frick, Jr., R. M. Reinhardt; *Textile Res. J.*, 33, 169 (1963)
- 22) 本宮達也 (日清紡); 特公昭 39-7747
- 23) 本宮達也, 海野悦次郎 (日清紡); 特公昭 39-27020
- 24) 本宮達也, 野村達男 (日清紡); 特願昭 42-78525
- 25) P. S. Minhas, A. A. Robertson; *Textile Res. J.*, 37, 400 (1967)