綿の樹脂加工—低温キュアー加工

角元正人 KAKUMOTO Masato, 高橋浩臣 TAKAHASHI Hiroomi
三木理研工業株式会社

1. はじめに

セルロース系繊維の樹脂加工は、1890年代初頭から始まった長い歴史を持つ機能性加工である。当初はホルマリンや尿素樹脂による改質であったが、低ホルマリン化が進み、繊維素反応性樹脂としてグリオキサール樹脂を用いた加工が主流となり、1970年代のレーヨンの防縮加工や当時の原油高に対応するために、ドライキュアー法の改良法であるノーベーク法や高温短時間で水分保持を行い、加工されるラピッドキュアー法などが開発され、近年では形態安定加工としてT/C素材ではW/W性4級、綿100%素材でも3.5級の加工が可能となっている。また低ホルマリン化も進み75ppmをクリアすることができるようになった。しかし、未だ完成された技術ではなく、素材選定、シルケット、染色を含めた前処理方法と仕上げ加工方法の改良が続けられている。

形態安定加工は新しい言葉であるが古くから同様の加工は、防縮・防皺加工と言われ、また海外ではW/W加工、PP加工、DP加工などが同種の加工がある。W/W加工とは（Wash and Wear）の略であり洗濯後アイロンがけなしでそのまま着られるという意味である。また同様にPP加工は（Permament Press）の略であり、永久に型崩れせず折り目の保持がなされている加工のことであり、別名でDP加工（Durable Press）とも呼ばれる。いずれも繊維素反応性樹脂を使った加工であり、開発経緯はことなるが基本的な作用機構は同じものである。

今回は現在行われている形態安定加工に関して、一般的なドライキュアー法とその改良法で、低温キュアーを行うノーベーク法、海外で加工量が増加している常温反応のモイストキュアー法、また、今後増加するであろうスチームキュアー法を中心に試験データを交えて紹介したい。

なお本文中の加工物性、ホルマリン値はすべて#40綿100%ブロードの物性値である。また物性値測定方法は以下の通りである。

- ・引裂強度 JIS L 1096 ペンジュラム法
- ・防シワ度 JIS L 1059-1 モンサント法

- ・残留ホルマリン JIS L 1041 アセチルアセトン法
- ・W/W性 JIS L 1096

2. 樹脂加工剤の構造

形態安定加工はセルロースの水酸基を低分子の繊維素反応性化合物で分子間架橋し固定化するものである。これは分子間の反応によるものであって、高分子化合物の酢酸ビニル樹脂やポリビニルアルコールなど、糊剤（水溶性高分子）をセルロース表面に固着（接着）させることは全く違うものである。

形態安定加工では一般に以下の低分子化合物（ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素：DMDHEU）がセルロースの架橋剤として使われる。また、イメージとしてセルロースとの架橋を図で示した。DMDHEUは末端メチロール基だけでなく4,5位の水酸基も反応性であるため4官能の架橋剤である。セルロースだけでなく他のアミドなどとも反応する。また樹脂同士が結合しセルロース内で樹脂充填効果も発揮する。

DMDHEU

4,5-Dihydroxy-1,3-bis(hydroxymethyl)imidazolidin-2-one

3. 樹脂加工の工程

樹脂加工にはキュアー時の温度、加工時の水分率の違いで数種の加工方法が存在する。ドライキュアー法は一般法でありキュアー時に、ほとんど水分は存在しないが、モイストキュアー法とスチームキュアー法はキュアー時の水分を調整して加工される方法である。

名称	予備乾燥	キュアー温度℃	キュアー時間
ドライ キュアー法	必要	150-160℃	2-3分
スチーム キュアー法	不要	100-130℃ スチーム30%	2-3分
モイスト キュアー法	水分保持	25-50℃ 水分-10%	20-30時間

また、樹脂加工では布の段階でキュアーを行うドライキュアー法に比較し、裁断縫製後にキュアーするポストキュアー法がある。これは樹脂を布に付着乾燥させ、この段階ではキュアーせず、裁断、縫製後にキュアーする方法であり、ポストキュアー法は縫製後にキュアーされるため、袖周りのパッカリングなど製品全体の形態安定性に優れた樹脂加工方法である。

4. ドライキュアー法

工程) Pad→Dry→Cure(150-170℃×2-3min)

パッドドライキュアー法のことであり、樹脂液を浸漬し絞り予備乾燥を行った後、150～170℃でキュアーを行う。連続加工であり生産性が高い樹脂加工方法である。この加工方法は加工前の生地pHの影響も少なく、簡単に行える方法であり、樹脂浴のpHも低くなく蛍光染料やブルーイング剤も同浴できるなど利点が多い。また求める性能により残留ホルマリンと収縮率、W/W性により使用される樹脂が選定される。一般には300ppm以下の加工と75ppm以下の加工に大別されるが、昨今の事情により、75ppm以下とすることがほとんどとなっている。このためソーピングを必要としない高性能樹脂が望まれており、当社でも対応を行ってきた。弊社のグリオキザール樹脂の例で見れば以下のような分類となる(表1)。これは現在国内外で行われている樹脂加工に対応したものである。

表1

リケンレジン	物性	ホルマリン値(ppm)	風合い
MS-150	○	30～50	△
MS-250	○～◎	50～70	△
MS-22	○	40～60	◎
RG-17	○	70～120	○～△
RG-85	○～△	100～150	△
RG-1H	○	200～250	△
RG-80	◎	300～350	△

*ホルマリン値は、綿100%に樹脂(10%)に触媒リケンフィクサーMX-18を(3%)使用した参考値

20年前ではノーソーピングで150ppm程度のホルマリン値となるRG-85のような樹脂が主流であったが、現在はノーソーピングで75ppm以下となる樹脂が主流である。その一方で依然として300～400ppmのホルマリン値となる樹脂が使われている。当然ソーピングが必要であるがW/W性と風合い性能を重視する加工では、高ホルマリンの最高性能の樹脂が用いられている。これら樹脂に併用する触媒は塩化マグネシウムを主とする複合金属塩が主流であり、他に硝酸亜鉛、硝酸マグネシウムなどの硝酸化合物またアルミニウム化合物も使用される。

5.1 ノーベーキング法

工程) Pad→Dry120-130℃×2-3min

ドライキュアー法では150℃以上のキュアー温度が求められるが、省エネルギー、低温キュアーの要望により開発されたものがノーベーキング法である。これは触媒に低温解離型触媒を用い、キュアー温度を120度程度にまで下げ予備乾燥と同時にキュアーが完結する加工である。一例としてノーベーキング加工とドライキュアー加工の比較を示す。

表2 (配合濃度 = g/L)

		元布	1A	2A	2B
処理条件			A	A	B
リケンレジンRG-1			100	100	100
リケンフィクサーMX-2			30		
リケンフィクサーLTC-28				30	30
防皺度%	縦	48.9	72.8	77.0	72.4
	横	57.7	74.8	79.2	74.9
引裂強度g	縦	1100	800	600	800
	横	800	600	450	600
	計	1900	1400	1050	1400
残留ホルマリンppm			264	118	104

処理条件A=pad→dry100℃×2min→cure150℃×3min

処理条件B=pad→dry120℃×3min

配合1A、2Aはキュアー条件150℃3分を行った結果である。低温解離触媒LTC-28は強触媒であるため、150℃の通常キュアー条件では引裂強度が低下している。しかしノーベーキング法(乾燥120℃3分のみ)で行うと配合1Aと同等の物性となる。

ノーベーキング法はドライキュアー法に比べ、強触媒を用いなければならない。このため変色、強度脆化などに注意が必要な加工でもある。

5. モイストキュアー法

工程) Pad→dry(～10%水分保持)→18-30hr25-50℃

→soaping→dry

モイストキュアー法やスチームキュアー法は、キュアー中に布上に水分が存在し、ドライキュアー法との違いとなっている。一般に樹脂加工での防皺性は湿潤状態で架橋させれば湿防皺性が向上し、乾燥状態で架橋させれば乾防皺性が向上するといわれている。このため樹脂加

工ではスチームキュアーやモイストキュアーといった湿潤状態でのキュアーが検討されてきた。湿防皺性を向上させれば洗濯後濡れた状態での皺回復性が高いことが期待され、W/W性が向上するとされるからである。モイストキュアー法は樹脂浸漬、乾燥後、水分を10%程度残して巻き取り、布をフィルムで密閉し常温付近で数十時間反応させる方法である。常温付近で反応させるため、強酸性の樹脂浴での処理となり、ソーピングが必要である。工程はバッチ式となる。モイストキュアーの一例として以下のものが紹介されている²⁾。

樹脂 300g/L

濃塩酸 10~100ml

水分率 6~5% 反応条件20℃ 16~24時間

樹脂の固形分などは明らかでないが、通常のドライキュアー法に比べ過剰な樹脂量を使用されること、また、塩酸や硫酸といった強酸を触媒として使うため樹脂浴pHは1~2と低く、染料の堅牢度低下、強度低下は避けられない加工である。現在では触媒や助剤に工夫がなされているが、樹脂浴pHは同様であり種々問題のある加工となっている。適切に処理されたときに得られるW/W性は非常に良く強度とのバランスも良い。ソーピングがなされるため風合いは柔らかくホルマリンも低い。当社ではこれらの加工に対応するため以下の処方を推奨している。また加工結果を一般のドライキュアー方と比較した。

モイストキュアー加工条件)

(配合A)		No1 No2
リケンレジン	RG-385C	170 - 200g/L
リケンフィクサー	MX-55	80 - 100g/L
リケンゾール	PE	50g/L
リケンレジン	PES-5	15g/L
リケンソフナー	AS-270	30g/L

(配合B)

リケンレジン	PES-5	15g/L
リケンソフナー	AS-270	30g/L
リケンレジン	C-76	20g/L

加工条件)

Pad (A) → dry70℃ × 1min → 50℃ × 18hr moist cure
→ soaping → dry130℃ × 1min → Pad (B) →
dry130℃ × 1min

比較ドライキュアー加工条件)

(配合)		No3
リケンレジン	RG-17	100g/L
リケンフィクサー	MX-18	30g/L
リケンゾール	PE	20g/L
リケンソフナー	AS-270	30g/L
リケンレジン	PES-5	15g/L

加工条件)

Pad → dry110℃ × 1min → cure150℃ × 2min

		元布	No1	No2	No3
防皺性%(乾)	縦	43.1	82.4	87.2	80.4
	横	43.3	82.2	86.9	75.6
防皺性%(湿)	縦	33.5	81.8	89.3	71.1
	横	34.4	80.7	84.7	60.7
引裂強度g	縦	730	680	572	715
	横	503	423	368	423
	計	1233	1103	940	1138
残留ホルマリンppm			162	225	89
W/W性		1.x	3.3	3.4	2.9

上記の結果では湿乾の防皺性が注目される。ドライキュアー法のNo3では明らかに乾防皺性と湿防皺性に差異があり湿防皺性は悪い。しかし、モイストキュアー法のNo1とNo2では乾防皺性と湿防皺性は数値が近似しており、湿防皺性が向上しているのがわかる。また結果はW/W性に現れており、ドライキュアー法が2.9に対しモイストキュアー法では3.3級以上の数値となっている。表中の残留ホルマリン値が高いが、これは工場生産時では問題なく低下する。ドライキュアー法においても樹脂を増量し反応性シリコーンを併用すれば3.3級程度は発現するが、綿100%ではそれ以上は難しいのが現状である。モイストキュアー法ではW/W性3.5級が可能でありW/W性を重視した加工では最高の加工ではないかと考える。

6. スチームキュアー法

工程) Pad → SteamCure120-130℃ × 2-3min(steam ~ 30%) → soaping → dry

キュアー時、スチームを混合し、布が絶乾とならない条件で熱処理する方法である。キュアー雰囲気下の水分をコントロールすることが必要であるが、わずかに湿潤状態でキュアーされるため、ドライキュアー法に比べ強度やW/W性が良いとされる。キュアー温度は低い(～130℃)、強触媒を使用しなければ架橋は不十分となる。加工は専用の連続スチーマーによりなされる。得られる物性はバッチ処理のモイストキュアー法と同様の物性が得られるといわれる。しかし、この加工は強酸性下、水蒸気による加水分解も同時に進行する加工となり、樹脂には過酷な条件での加工となる。またソーピングは必須である。

以下に当社で行ったスチームキュアー加工の結果を示す。試験では樹脂量をモイストキュアー加工の半分量として行った。試験した結果を示す。

スチームキュアー加工条件)

(配合A)

リケンレジン	RG-385C	100g/L
リケンフィクサー	MX-55	100g/L
リケンソフナー	XT-900	20g/L
リケンゾール	PE	20g/L

(配合B)

リケンレジン XT-900 20g/L

加工条件)

Pad (A) → steamcure100-120℃ × 3min → soaping → dry130℃ × 1min → Pad (B) → dry130℃ × 1min

スチームキュアー加工機)

Universal steamer Dhe型 WARNER MATHIS 社製

スチームキュアー条件)

A 100℃ × 3min スチーム 30%

B 120℃ × 3min スチーム 30%

スチームキュアー条件		A100℃	B120℃
防皺性%(乾)	縦	81.5	89.3
	横	80.9	87.8
引裂強度g	縦	730	497
	横	486	330
	計	1216	827
残留ホルマリンppm		149	213
W/W性		3.0	3.4

試験はキュアー条件を100℃3分スチーム30%と120℃3分スチーム30%の2水準で行った。その結果、キュアー温度が20℃違うだけで著しく樹脂化が進むことがわかる。得られる物性については、防皺性は80%を超える数値となっている割には、引裂強度は良く保持されているものとする。120℃では物性向上が見られたがホルマリンが高くなり強度低下も著しい。温度に依存する加工であり管理の難しい加工である。また、スチームにより樹脂へのダメージは大きく耐塩素性が低下するなど今後の課題は多い。

7. おわりに

今回はドライキュアー法と比較してより低温で樹脂加工される方法を紹介した。これらの加工方法はドライキュアー加工に比べ、酸性条件が強く温度依存性も高い加工であり、ソーピングを含め工程も多い。管理体制が整っていないければ決して行える加工ではない。しかしモイ

ストキュアー法やスチームキュアー法は、非常に高い乾湿防皺性を狙える加工であり、洗濯後の樹脂残存率を上げれば非常に高度のW/W性を狙える加工である。今後、世界的に見れば増加するであろう加工である。当社はノーソーピングを前提としたードライキュアー加工では物性の向上とソフト化をテーマに新しい樹脂を開発してきた。また、これらの樹脂技術を活用して近年増加傾向にあるモイストキュアー法に対応する樹脂開発も行っており、生産実機での加工特性の確認も行い、優れたW/W性と残留ホルマリン75ppm以下で加工できることを確認した。当社は、樹脂加工剤を主力商品とするメーカーであり、樹脂加工は最優先の検討課題として研究に取り組んでいる。当社のグリオキザール樹脂と触媒は、物性(収縮・防皺性)はもちろんのこと、低い残留ホルマリン、高い耐塩素性に特徴がある。これらの樹脂・触媒の組み合わせにより加工場の多様な処理条件に適した組み合わせを提供できる商品が必ず存在すると考えている。またそれに伴う物性評価における技術試験体制も整っており、各工場にあった条件の設定が可能であると考えている。

今後加速する高性能化に向けて新しい樹脂開発と加工方法を提供するために誠意検討を行う所存である。

使用薬剤紹介

リケンレジン	RG-1	一般タイプグリオキザール樹脂
リケンフィクサー	MX-2	一般加工用触媒
リケンフィクサー	LTC-28	ノーベキング加工用触媒
リケンレジン	RG-385C	高反応性グリオキザール樹脂
リケンフィクサー	MX-55	モイストキュアー加工用触媒
リケンソフナー	XT-900	反応性吸水シリコーン柔軟剤
リケンゾール	PE	ポリエチレン系強度低下防止剤
リケンレジン	PES-5	水溶性ポリエステル系柔軟剤
リケンソフナー	AS-270	吸水性アミノシリコーン柔軟剤
リケンレジン	C-76	ホルマリンキャッチャー剤

- 1) D. V. PARIKH J. G. Jr J. D. REID, G. B. VERBURG: Textilveredlung, 6 533 (1971)
- 2) 新版繊維加工技術p118 塩沢和夫, 増田俊郎著地人図書

角元正人 (かくもと まさと)

1989年、近畿大学工学研究科応用化学専攻博士前期課程修了、同年、三木理研工業(株)入社。繊維用仕上げ剤の開発、形態安定加工方法の開発に従事。