人工・合成皮革用樹脂からみた歩みと現状，そして今後

榎本雅穂

1. はじめに

1963年にデュポン社が「コルファム」を発明して以来，人工皮革の多くは，ポリウレタン樹脂組成物のジメチルフォルムアミド（以下DMF）溶液を不織布に含浸あるいはコーティングし，水あるいはDMF-水の混合溶液からなる凝固浴中で，ポリウレタン樹脂を微多孔質状に凝固沈着させた後，洗浄次いで乾燥工程を経るという，いわゆる湿式加工法によって製造されてきた．さらには，得られた基材の表面に，コーティング，ラミネート，あるいは基材表面へのエンボス加工，バフイング加工を施すことによって，スムーズ調，ヌバック調，スエード調等の人工皮革が製造されてきた．一方，合成皮革も，不織布の代わりに織編布を用いる以外は人工皮革の製法に近似した方法で製造されてきた．また，合成皮革には，湿式加工法以外に乾式加工法と呼ばれる製法があり，離型紙上に表皮層用ポリウレタン樹脂，接着剤層用二液型ポリウレタン樹脂配合物を積層後，織編布とラミネートする方法でも製造されてきた．

しかしながら，主としてポリウレタン樹脂の有機溶剤溶液を用いた加工方法においては，工程における有機溶剤の排出は必須であり，完成した製品にも有機溶剤が微量ではあるが残留する．その結果，製造工場や製品を購入した一般消費者において，環境汚染や健康被害等が発生し問題視されてきた．さらには，1970年代から1980年代にかけてのオイルショックによる溶剤価格の高騰，1997年のシックハウス症候群対策から始まったPRTR法や改訂労働安全衛生法等の法規制の強化，そして昨今の原油価格の高騰によって，人工皮革・合成皮革は，安定した生産コスト，健康被害等の問題を解決すべく，使用樹脂の形態や加工方法を，有機溶剤型から水系型あるいは無溶剤型樹脂へ移行すべきとの要求が高まっている．

2. 水系ポリウレタン樹脂を用いた人工皮革・合成皮革

水系ポリウレタン樹脂の研究は，1940年代に乳化剤を用いた強制乳化法によるエマルションの合成から始まり，1975年頃には，ポリウレタン樹脂自体に親水性の乳化成分を共重合した，自己乳化型と呼ばれる分散粒子が細かなディスパージョンタイプが上市されるに至った．今日では，粒子径も大きく液安定性にも欠けるものが多かった強制乳化法によるポリウレタンエマルションは減少し，アイオノマータイプ等の自己乳化型ディスパージョンが，水系ポリウレタン樹脂の主流となってきている．

これらの水系ポリウレタン樹脂を用いた人工皮革・合成皮革には，有機溶剤型

ポリウレタン樹脂を用いたものと同等の品質が要求され、水系ポリウレタン樹脂の問題点である被膜の耐水性、耐溶剤性、耐熱性等を向上させる必要がある。その手段として、水系ポリウレタン樹脂中の親水性官能基へ、水性ポリイソシアネート、メラミン樹脂、アジリジン化合物等の架橋剤を用いて架橋構造をポリウレタン分子中に導入することが検討されたが、毒性、配合液のポットライフ等に問題があった。最近では、これらの解決策として、カルボジイミド化合物やオキサゾリン化合物を用いた新規硬化システム開発の試みや、あらかじめ、水系ポリウレタン樹脂自体に架橋構造を導入する方法等が、塗料業界を中心として行われている。

水系ポリウレタン樹脂を繊維基材に含浸させ人工皮革の基体とするには、その配合と含浸後の乾燥方法に注意する必要がある。有機溶剤に溶解したポリウレタン樹脂を湿式加工法によって凝固沈積する際には、繊維に沿った樹脂の移動は少なく問題とならない。しかし、水系ポリウレタン樹脂を含浸し加熱乾燥を実施した場合には、加熱による水の移動とともに、水系ポリウレタン樹脂が基材である繊維一本一本に沿ってマイグレーションし、その結果、基材中心部の水系ポリウレタン樹脂比率が低下し、基材の表面方向に集中することから、風合い、強度等に問題を発生する。その結果、使用する水系ポリウレタン樹脂配合物自体に感熱ゲル化性を付与する必要がある。加熱乾燥方法には、スチーム、熱風、熱水、高周波での誘電加熱等を使用することによって、繊維基材の一方向に偏ることなく水系ポリウレタン樹脂を付与する処方が、一般的加工方法となっている。

3. 無溶剤型ポリウレタン樹脂を用いた人工皮革・合成皮革

人工皮革・合成皮革における無溶剤型ポリウレタン樹脂とは、固形分100%の無溶剤型の反応性ポリウレタン樹脂に添加剤等を配した、多液型の塗料配合物と定義できる。詳述すると、主剤には、常温では固体あるいは半固体状であり、分子末端にイソシアネート基やアルコキシシリル基を含有したウレタンプレポリマーからなる湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂を加熱溶解して用い、これにグリコール、アミン類とウレタン硬化触媒等を必要に応じて配合し、水（湿気）等により反応させるものということができる。

接着剤用途におけるこれらの樹脂は、大気中の湿度、与えられた水蒸気、配合された反応可能な化合物と反応し、硬化し冷却するとともに、架橋した結晶性分子から発現する分子間凝集力によって良好な接着性能が得られる。また、塗工時に脱泡することにより無孔で均一なフィルムを作製することも、機械的な攪拌による発泡により多孔質形態を取ることも可能であり、人工皮革・合成皮革における中間層発泡や発泡接着剤として用いられることも多い。一方、無溶剤型人工皮革・合成皮革において、意匠性を担う表皮層樹脂に無溶剤型ポリウレタン樹脂を用いることには多くの課題があり、有機溶剤型ウレタン樹脂を併用したものもある。

4. おわりに

水系ポリウレタン樹脂を用いた人工皮革基材への樹脂含浸加工における検討

は、1995年前後から有機溶剤に対する法規制にほぼ同調した形で始まり、感熱凝固を用いた配合と加工方法について具体的検討が行われ、今日、商品化されている。また、無溶剤型ポリウレタン樹脂を用いた多孔・無孔層形成の検討も、1995年前後から始まっており、最近では特許出願が増加している。

現状での問題点としては、風合いが硬い、生産性が低下する等が上げられるが、欧米で始まった人工皮革、合成皮革における無溶剤化の流れは、確実に我が国にも広がりつつあり、家具、車両用を中心に、人工皮革、合成皮革における技術的改良は、今後も進んでいくものと考えられる。

また、これからの人工皮革、合成皮革に求められる課題としては、これら無溶剤化だけでなく、リサイクル、生分解性等の環境にかかわるキーワードを元にしたものも増加しており、今後の商品開発のポイントになっていくものと考えられる。

榎本雅穂（えのもと まさお）

1982年、佐賀大学理工学部工業化学科卒業。1997年、佐賀大学大学院工学系研究科博士後期課程修了、博士（工学）。2003年、繊維製品品質管理士（TES）資格を取得、2006年4月、名古屋女子大学短期大学部生活学科助教授を経て現在同准教授。衣料学、被服材料学、染色加工学関連授業を担当。専門は、透湿防水布帛における水分移動、ポリウレタン樹脂、人工皮革や合成皮革等の被服材料およびそれを用いた加工。