織布の樹脂加工について^{*}(1)

山崎 利 一 郎^{**}

サージ、ギャバジン、ポプリン等の熱風ペーキング向の樹脂液の化学について述べる。繊維は主としてスフ、樹脂は尿素樹脂を対象とし交織物及びメラミンについては多少論及することとする。

尿素系樹脂の反応機構

尿素系樹脂の反応機構をアルカリを触媒とする場合と酸を触媒とする場合に大別出来る。前者の場合にはメチロール樹脂、所謂中間樹脂を生成する。この樹脂は水飴状の水溶性樹脂であってその水溶液の粘度及び織布への浸透性は樹脂分子の大きさによって定まる。酸を触媒とする時はメチレン樹脂即ち水不溶性の最終樹脂となる。この二つの樹脂は別々の方向に反応が進行したのではなく酸触媒の場合にも途中はメチロール樹脂の段階を経過するものである。換言するとメチロール樹脂は不安定な化合物であってその水溶液に硫酸を加えると常温で数 min 40°C では約 2 min で凝固し白色のゲルとなる。

アルカリンサイドの反応— $P_H 7.5$ において生成する樹脂の性状は単に尿素とフォルムアルデヒドとの配合比によって定まる。フォルムアルデヒドが少ない程、生成樹脂の分子量は大きく、水溶液の粘度大或は更に白濁、ゲル化して浸透不良となる。

尿素： CH_2O モル比	計算重量比 尿素： CH_2O	左の CH_2O を35% ホルマリンに換算	濃度20%の配合樹脂液 100部の調製に対して 尿素：35%ホルマリン (kg)
1：2	60：30×2	172	15：43
2：3	60×2：30×3	247	15：30.9
3：4	60×3：30×4	343	15：28.6
4：5	60×4：30×5	428	15：26.8
5：6	60×5：30×6	514	15：25.7
1：7	60：30	86	15：21.5

以上の配合による中間樹脂の分子量は次の如く計算出来る。

モル比	化 学 式	分子量
1：2	$HOCH_2-NHCONH-CH_2OH$	120
2：3	$HOCH_2-NHCONH-CH_2-NHCONH-CH_2OH$	192
3：4	$HOCH_2-(NHCONH-CH_2)_2-NHCONH-CH_2OH$	264
4：5	$HOCH_2-(NHCONH-CH_2)_3-NHCONH-CH_2OH$	336
5：6	$HOCH_2-(NHCONH-CH_2)_4-NHCONH-CH_2OH$	408
1：1	$-(NHCONH-CH_2)_n-$	72.n

^{*} Resin Finish of Fabrics. (1)

^{**} R. Yamasaki, Member. 共栄社油脂化学工業株式会社

上記の如くアルカリンサイドにおいてもフォルムアルデヒドの少ない時には酸触媒における最終樹脂(1:1比)と同一の生成物となるが反応速度は酸の場合に比して頗る緩慢であって常温2昼夜で白濁を生じる程度である。しかし CH_2O が過剰の場合には約2ヶ月のライフがある。

アルカリ触媒、 CH_2O 過剰の場合には一時的に安定な中間樹脂が得られるがこれを放置する時、或は更に加熱する時はメチロール基の一部は分割し CH_2O となって蒸散し最終樹脂の方向に反応は進行する。又これを酸性 $P_H 5.0$ とする時は直ちに CH_2O を分割し白濁しやがて1:1樹脂となって溶液はゲル化する。

従ってペーキング後の最終樹脂は原料樹脂液の配合比如何に関せず1:1モル比であるから、尿素と最終樹脂の重量比は60:72=5:6となる。ホルマリンの過剰はメチロール基の増加となり一時性のチェンストッパとして縮合を抑制し樹脂液を安定にするが他方において染料を褪色した作業場の刺戟臭を増し又ナイロン、羊毛等の含室繊維の交織物ではこの成分がホルマリンで硬化し繊維が脆化する欠点がある。

木綿のミセルの大きさは $10^{-7}cm$ と測定されているが恐らくスフ等の化繊の非結晶領域並びにミセル間の空隙

はこの程度の大きさであろう。しかるに分子量400程度の長鎖化合物の単分子の大きさは $10^{-8}cm$ 級であって十分空隙に浸透し得る大きさである。従ってモル比5:6の配合を推薦するが工業用ホルマリンの純度並びに初期反応中の CH_2O の蒸散を考慮して計算量の10~20%を過剰に用いたい。即ち尿素15kgに対して35%ホルマリンを28~30kgである。潜在触媒を使用する時は28kgで十分な樹脂液が得られる。ホルマリンは不純物としてメタノール、蟻酸等を含有し P_H 約5.5であるから結晶尿素とホルマリンの配合の後直ちに強アムモニア約0.9kgを加え、 P_H を検し更にアムモニアを加えて $P_H 7.5$ とする。強アムモニアの所要量はおおよそ0.9~1kgである。この混合液は40°Cにて2hr

又は常温で 8 hr 放置するとメチロール樹脂まで縮合する。樹脂加工の目的がコーティングならば初期縮合を必要とするが浸透と内部樹脂の生成を目的とする場合は殊更に初期縮合を行わなくとも操作、送液の間に自ら熟成する。かくして得たるメチロール樹脂液は $P_H 7.5$ を保持する限り（冷所、密封）白濁を生じ初めるまでのライフは 2～3 ケ月である。この液に触媒を配合し布を浸漬、乾燥の後ベーキングすると触媒の酸性によって最終樹脂まで縮合する。

アシディックサイドの反応 — $P_H 5.0$ においては初期縮合物の組成の如何に関せず 1:1 モル比のメチレン樹脂となる。

メチロール樹脂液 $P_H 7.5$ に触媒を配合した液、即ち配合樹脂液のライフは常温で顕在触媒の場合 6 hr、潜在触媒の場合約 20 hr である。もし強酸性例えば $P_H 2.0$ （夏密柑の程度）とすれば 10 min で液は白濁する。

メラミン樹脂及びグアニジン樹脂

メラミン樹脂は尿素樹脂と全く同様に考えることが出来る。最終樹脂の形は次の通りである。

従ってメラミン一分子に対して最終樹脂とするに要する CH_2O は 1.5 分子である、ホルマリンを 20% 過剰に

加えた処方は後記する通りメラミン 16 kg に対し 35% ホルマリン 20 kg でありこの時最終樹脂生成量の比は 6:7 である。

メラミン 126 : $CH_2O 30 \times 1.5 = 126 : 35\%$ ホルマリン 128.5

ホルマリン 20% 過剰の配合比 126 : $128.5 \times 1.2 = 16 : 20$

収量比 メラミン 126 : 樹脂 $126 + 1.5 CH_2 = 6 : 7$

メラミン樹脂と尿素樹脂とは反応状況及び性質共に大差ないが前者は縮合が 3 方向に進行し後者は 2 方に進み長鎖状となるから前者には絡みが期待出来る。概して反

応速度は尿素樹脂よりも少し緩慢でありホルマリンの使用量少く含窒繊維及び染色への影響は従って少ない。

しかしながら柔軟性潜在触媒を適当に用いるならば尿素樹脂単独の場合の加工織布の方が遙にメラミン顕在触媒の場合よりも優れる。特にメラミンを使用又は配合すべき意義は認め難い。

グアニジン樹脂は尿素及びメラミン樹脂と大いに趣を異にする。グアニジン（分子量 59）は普通には炭酸塩 $NH:C(NH_2)_2 \cdot \frac{1}{2} H_2CO_3$ （分子量 90）として市販される。反応機構は尿素の場合と全く同じである。

しかしながらグアニジン樹脂はアルカリ性においても酸性においても、又は加熱濃縮しても最終樹脂は水溶性の透明飴状固体であって不溶性樹脂にはならない。炭酸グアニジンから得られる樹脂の収量比は 9:7 である。

グアニジン樹脂は単独では樹脂加工に用いられないが適当に尿素に配合して共縮合を行う時は尿素樹脂の柔軟剤として効果がある。又グアニジン共縮合樹脂は一種の塩基性樹脂としてアニオンを吸着するからイオン交換樹脂とも考えられる。アニオンとして磷酸を吸着中和したものは織布の不燃性樹脂加工として用いられる。

触媒及び反応速度

合成樹脂を大別して重合型と縮合型の 2 種とする。前者は熱可塑性 (Thermoplastic) であり後者は熱硬化性 (Thermosetting) である。熱硬化した樹脂は加熱によって再熔融、型打は出来ない。重合型の樹脂とは単分子が数十個化合するもので原料

は 1 種類である。時には類似性物質を数種混合して共重合することもあるが、例えば原料モノマを挙げると塩化ビニール、ビニールエステル、スチロール、メタアクリルエステル、ブタジエン等であって重合反応を起す化学基は不飽和基であり、その触媒は日光、有機過酸化物等でありこの重合反応を織布上で生起さすことは困難である。従って反応器中で十分重合した製品を分散剤で乳化してその溶液を利用するがこの種の加工の附着樹脂は一般に洗濯に耐えない。

これに反して縮合型の樹脂は 2 種の原料を反応さすものであり、普通その中の 1 種はホルムアルデヒドであ

る。他の1種は尿素、メラミン、石炭酸等であって触媒は酸又はアルカリである。この種の樹脂は水溶性の中間樹脂の段階を経て樹脂化し又触媒の取扱い及び最終樹脂化の操作も容易であるから織布の樹脂加工に好適することとなる。

尿素系樹脂では第1次触媒としてアムモニア、第2次触媒として酸性物質を用いる。普通単に触媒と呼ぶのは第2次触媒を指す。この触媒を分けて顕在性と潜在性の2種とする。顕在触媒とは強酸と弱塩基よりなる塩類であってこれを水に溶解すると直ちにイオン解離する結果配合樹脂液が酸性となるもの、潜在触媒は酸性物質をアミン又はアルコールとアמיד型、エステル型或は分子内塩（ベタイン型）に化合せしめた物質であって、これを水に溶解する時は単分子の形で溶解しイオン解離をしないから配合樹脂液の P_H は変化しないが、これを高温に加熱すると初めて加水分解して酸性物質を放出し触媒機能を発揮するものである。

触媒を使用する場合二つの因子について考えねばならない。一つは $P_H 7.5$ の中間樹脂液を約4.0まで下げるに要する酸の量、即ち酸当量であり他の一つは加えた触媒が解離又は加水分解して十分なる酸性を呈するまでの時間、即ち反応速度である。反応速度の遅いものを潜在触媒という。一般に用いられる触媒の（酸）当量を例示すると次の通りである。当量の数字は濃度20%の配合樹脂液100kgに対し加うべき触媒のkg数で示した。

種 別	触 媒 名	主 成 分	外 観	当量
顕在性	塩 化 ア ン モ ン	NH_4Cl	白 色 粉 末	0.3
	第 2 磷 酸 ア ン モ ン	$(NH_4)_2HPO_4$	〃	0.4
	ジメチルアニリン塩酸塩	$C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot HCl$	〃	1.0
	ベ ラ ン I C I	$RCONH-CH_2-NC_5H_5 \cdot Cl$	ペ ー ス ト	5.0
潜在性	ゼ ラ ン デュボン	$RCONH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl$	〃	5.0
	カタニット 日東化学	$(NH_4SO_3)_2NH$	白 色 粉 末	1.0
	カタリストACデュボン	—	透 明 溶 液	2.0
	カタレジンACS共栄社	$NH_2C_3H_6O-PO-O-C_3H_6$ O — NH ₃	〃	2.0
	カタレジンLS (特許申請中)	$RCONH-PO-O-C_3H_6$ O — NH ₃	ペ ー ス ト	3.0

以上の触媒当量は単独使用の場合であって併用する時は例えばベランを2.5kg用うるとすれば、第2磷酸アンモンを0.2kg補足せねばならない。

塩化アンモン及び第2磷酸アンモンは単なる触媒に過ぎないがジメチルアニリン塩酸塩は多少柔軟効果がある。ベラン、ゼランは触媒能としては弱いが加工布に撥水性を賦与し又多少の柔軟効果を有する。ベランについて見ると水に溶解した時に解離して酸性を生じ

ベーキングによって中間樹脂中のメチロール基と置換化合して

ここに一時性のチェンストッパなるメチロール基に代って恒久性チェンストッパとして脂肪酸アמיד基が尿素樹脂に結合するため樹脂は撥水性と多少の柔軟性を持つこととなる。顕在触媒の場合は液を水冷して操業するとしても2時間毎に配合液を調製し、又残液を翌日使用することは出来ない。又乾燥を完了せぬ中に布上の液がゲル化するおそれあり、従って粗膨なるコーティング樹脂となり易くソーピングによる脱落は大となる。

潜在触媒は水に溶解した時単分子のまま溶解し、イオン解離を起さないから配合樹脂液の安定度は顕在触媒の場合の数倍であるが、潜在触媒といえど常温で配合樹脂液が全く安定という訳ではない。ただ反応速度が遅いだけである。樹脂液は $P_H 5.0$ に達した時に白濁を生じ始めるが潜在触媒の場合には $P_H 7.5$ から5.0まで変化するには20°Cで約20hrを要する。一般に反応速度は温度10°Cの上昇によって約2倍となる。かく概算すると30°Cで10hr、40°Cで5hr、50°Cで2.5hrとなり100°Cにては5minとなる。実際に後記するように尿

素樹脂の硬化速度を測定すると、100°Cで顕著になり

130°Cでは数分でセッティングする。この高温の実験は可塑物としての尿素樹脂コンパウンドの型打実験及び樹脂加工織布のソーピング前後の重量差によって確めた。

樹脂化の反応速度を観察することは実は2種の反応速度を同時に測定していることとなる。一つは触媒が

加水分解して酸を生成する速度、他は酸によってメチロール樹脂がメチレン樹脂となる速度である。顕在触媒の場合にはイオン解離は瞬時であるから観測される速度は樹脂化反応のそれであり、潜在触媒の場合には加水分解反応が樹脂化反応に比して甚だ遅いから観測値は実は触媒の加水分解速度に外ならない。樹脂化反応速度は温度のみならず P_H に関係すること勿論であり、常温の場合に $P_H 5.0$ で2hr、 $P_H 1.0$ の時は数minである。