合成皮革製造

における諸問題*

会 員 砥 波 宏 明**

技 術 解 説

1. は じ め に

Du Pont 社の合成皮革“コルフーム”が1963年6月に商品として発表され、1964年11月わが国にも市販されたが、わが国においてもいちはやく同種の構造をもった合成皮革（クラリーノ、ハイテラック、パトラ、アイカス）が1965年秋ごろから発売されはじめ、靴の甲革用材料として今後ともその発展が注目されているところである。

Du Pont 社のコルフームの構成は、ポリエステル繊維のニードル不織布を基体とし、バインダーおよびコーティングにマイクロポーラスのポリウレタン エラストマー（“Poromeric Material”）が用いられていることはすでに周知のことであり、また、わが国の上記合成皮革もいずれも同様の構成でつくられているようである。ここに、合成皮革製造における諸問題を論ずるとき、まずこのような構成形式でつくられたいわゆるコルフーム型合成皮革の各種素材、加工上の諸問題、天然皮革との比較の上からみた諸問題、また靴用材料としてみた場合の諸問題を考えなければならない。

2. 基体としての不織布

Du Pont 社の日本特許、特公昭 37-2 489 によれば、基体としての不織布は構成繊維としてポリエチレン テレ

フタレートを用い、延伸の70%が煮沸により収縮しうるものを用いる。太さは0.5~1.0d、長さは0.5~3.0in（1~1.8 in がよい）で、このような繊維でできたランダム ウェブをつくり、ニードル パンチングにより1500~3800/in²の孔を針でさすのである。できあがったものの見掛比重を0.08~0.19（0.13~0.15 がよい）とし、つぎにこれを熱水で収縮させる。つまり、70°Fの温水で予備操作をし、174°Fに3 min浸漬し、最後に212°Fの熱水で収縮させる。残留収縮（面積収縮）を10~20%残した程度で取り上げ、脱水して乾燥を行なうのである。

ここでまず問題となるのは、延伸の70%が煮沸によって収縮しうる繊維とあるが、どの程度延伸を与えてその70%を収縮させればよいのか、ということである。ここに合成皮革関連材料の見掛比重をあげると第1表のとおり

（第1表） 合成皮革関連材料の見掛比重

材 料	見掛比重
不 織 布	0.10~0.15
ニードル フェルト（普通）	0.06~0.07
綿布（シャツ地）	0.35~0.60
ウレタン エラストマー（スパンデックス）	1.06~1.30
コ ル フ ァ ム	0.50~0.55

りである。この表のニードル フェルトは毛布（比重0.08~0.09）よりやや低い程度であるが、コルフームの針密度は非常に大である（普通は10~20/cm²として）から、もう少し比重が大きいと考えられるが、収縮後の比重が0.13~0.15という点からみて、見掛けの体積が $\frac{1}{2}$ 程度に収縮することになる。したがって、このような体積収縮を与えるような繊維の収縮を考えればよいわけである。そのための条件としては、延伸度に応じて収縮率も異なるであろうが、ポリエステル繊維自体も共重合などによって改質されていることも考えられる。

ニードル パンチングは上記に示したように針密度が非常に大であるが、三浦氏の結果によれば第1図、第2図、第3図のごとくであり、厚さは針密度15~20/cm²程度ではほぼ一定となり、針密度の増大とともに長さ方向も幅方向も広がっていく。また、引張強度はパンチ回数10~15（針密度11~16/cm²ぐらい）で最大値を示す。これはコルフームの場合、繊維の太さは0.5~1.0dであり、かなり異なると思われるが、少なくとも厚さの変化やそれに伴う伸びの傾向はある程度類似の現象をもつと思われる。

* Problems in the Synthetic Leather Manufacturing

** H. Tonami, Member. 東京工業大学繊維工学科

(第1図) ウェブ厚さの変化
(9 d テビロン ウェブ 2枚)

(第2図) パンチによる寸法の広がり
(スパンレーヨン 3 d×70 mm ウェブ)

(第3図) パンチ数による強力の変化
(テビロン 4 d×45 mm ウェブ)

(第4図) 原料繊維の太さと機械的性質との関係
(アクリル繊維の場合)

しかし、この1 dまたはそれ以下の細さということは、不織布の性能の場合は第4図に示すように、見掛け比重大の増大や引張強度の増大の上になんか急激な変化を示す部分であり、コルファムの場合もこのような効果がねら

われたものと考えることができる。

3. バインダーおよびコーティング

3.1 組成

バインダーおよびコーティング物質は両者とも同一のポリウレタン エラストマーであり、特公昭40-13514 (du Pont) によれば、代表的な例としてつぎのような物質があげられている。分子量約1000のポリテトラメチレンエーテルグリコール約3343部とトリレン2,4-ジイソシアネート291部とを混合し、約90°Cで3hr加熱する。つぎにOH末端基を有する得られた二量体約2485部をメチレンビス(4-フェニルイソシアネート)570部と混合して80°Cで1hr加熱し、イソシアネート末端基を有するプレポリマーを形成させる。つぎに、このプレポリマーをDMF(ジメチルホルムアミド)約10000部に溶解し、それから得られた溶液を、ヒドラジン水和物50部、ジブチルアミン0.5部をDMF1710部にとかした溶液にじょじょに加える。これを80°Cで40min加熱し、粘度約115P(ポアズ)、固体分約20%のポリ尿素溶液とする。

このポリ尿素溶液を、ポリ塩化ビニル12%のDMF溶液と混合し、最終的に

ポリ尿素	10.5部
ポリ塩化ビニル	5.7部
DMF	83.8部
	100.0部

の組成を有する溶液とし、これをつぎに述べる湿式凝固方式で凝固させ、マイクロポーラス体のウレタンエラストマーを得るわけである。

ポリウレタン自体は、二重結合を含まないので老化を起こしにくく、引張強度、屈曲抵抗、耐摩擦性にすぐれている長所を有し、ヤング率や伸長回復性も天然ゴムに匹敵する性質を持っていることは、他の弾性体に比べて合成皮革の素材としてまさに適合していることはいうまでもないが、製造上とくに留意すべきことは溶液粘度の問題であり、これは重合度とも関連し、凝固後のマイクロポシティにも影響を与えることである。

これは適切な例ではないかもしれないが、第5図にアクリル酸メチル8%を含むアクリロニトリル共重合体の硝酸溶液を硝酸系凝固浴中で紡糸凝固させたときの紡糸原液粘度と見掛けの膨潤度との関係を示す。このQは凝

重合体濃度 ○17.6% ×16.0%
 △15.3% ▲13.9%
 ▢12.9% □12.4%

(第5図) 糸状凝固体の見掛けの膨潤度に及ぼす紡糸液粘度の影響

固体中に存在する膨潤媒体の重合体に対する重量比である。粘度が低いほど Q が大となるが、これは分子分散状態の膨潤によるものではなく、ゲル内部の密度差を大きくした不均一ゲルの生成によるものと考えている。また電子顕微鏡によって、そのマイクロポーラスな断面が確認されている。さらにこれの重合度による影響を示すと第

重合体分子量 紡糸原液中の重合体濃度(%)
 150 000 ○10.4 ○ 9.2
 130 000 ▢11.9 □ 11.1
 110 000 △12.9 ▲11.6
 90 000 ×14.0 ※12.3

(第6図) 糸状凝固体の見掛けの膨潤度に及ぼす重合体分子量の影響

6図のごとくであり、紡糸原液粘度が同一でも、分子量が大になる(重合体濃度は小)と Q が大になるのである。

つぎに一応心得ておくべきことは、ポリウレタンエラストマー自体は温度が低くなるにつれてある程度硬化を起すことである。ウレタン弾性繊維“Lycra”を例にとると第7図のごとくである。

(第7図) Lycraの強伸度—温度曲線

3.2 ミクロポーラス体の形成

特公昭 40-13 514 の実施例として、上に述べたポリ尿素：PVC：DMF (10.5：5.7：83.8) の溶液にまず水—DMF (20：80) を溶液が乳白色を示すまでじょじょに加えて、重合体がコロイド状に分散された溶液とする。この溶液で前記ニードル不織布を含浸および塗布を行ない、水中で湿式凝固させることが述べられている。

このコロイド状分散液の粘度は 1～800 P、普通 5～100 P が最適であること、重合体溶液濃度が 7～50 % で、10～25 % が最適であること、さらに凝固し終わったゲル体の最大弾性変形強度“ T_0 ” (厚さ 10～20 ミル、幅 0.5 in の長方形試料をインストロン引張試験機で引っ張り、応力—ひずみ曲線を描いて初期直線部分が屈曲するまでの最高強度値であり、試料としてはポロメリックとしないフィルムについて行なう) が 100 P 以上、好ましくは 130～300 P であること、この値は 100°C の乾燥時においても保たれていなくてはならないことである。この実施例でつくられた完成品 (表層 20 ミルの厚さをもつ) の水蒸気透過値は約 5 000 g/hr/100 m² (この単位は Leather Permeability Value, LPV ともいわれる) で、165°C で 5 min 熱処理することにより表面摩擦抵抗を向上し、 T_0 は常温で 180 P、乾燥時でも 100 P を有すると述べている。

特公昭 40-13 516 では、上記のコロイド分散液をつくる場合に、乳白色分散状態をわずかに越えた無数のゲル粒子を生成した状態のものをを用いる方法で、ゼラチン状またはゼリー状に相分離をした状態のものを傾斜法または遠心法で分離したゼリー状体を表面塗布に供するのである。また特許には不織布、織物、皮革類の接着中間層にも適すると述べている。

表面塗布したあと水中に浸漬し凝固させると基体と表面層が連結したマイクロポーラス体を形成する。

特公昭 40-13 518 では、表面塗布にまだコロイド分散を起こさない溶液 (乳光分散を起こすべき水分量の約半

分, 55.5%とする)を用いるもので, 前記ウレタン含浸不織布上に塗布して同時に凝固させ連続マイクロポーラス体とする方法が述べてある。

上に述べたいいくつかの du Pont の特許からコルファムの "Poromeric Material" がどのようにしてつくられているかは定性的にわかるのであるが, かなりの苦心のあとがうかがえる。

従来から繊維製造において, とくにアクリル繊維の湿式紡糸においては, いかにして空洞を防止するかに研究が注がれてきた。たとえば, 高橋氏の結果では凝固浴中の DMF 濃度によって繊維断面の空洞がどのように変化するかが示されている (第 8 図)。

凝固浴中の DMF 濃度 (%) 断面

(第 8 図) アクリル繊維紡糸直後の断面形状に及ぼす凝固浴組成の影響

ここでは DMF 60~70% を含む凝固浴でもなお若干の空洞があり, 80%ではなくなっている。もちろんこれは重合体の種類, 溶剤, 凝固浴の相互関係によって異なることであるが, 少なくとも凝固過程の現象は凝固液とポリマーの溶剤との相互拡散による濃度変化と相分離の関係と考えられ, 凝固速度がおそく均一な条件ほど空洞が生じにくい。逆に凝固速度が速いほど空洞が生じやすいもので, 上記の乳光コロイド分散液のようにゲル化寸前のものは水中にいれるとかなり速やかに凝固が起こるものと考えられる。しかしあまり速いと, 表面層に紡錘形の大きな空洞を生ずる傾向がある。これを防ぐには凝固浴の水温を上げると, 比較的均一微小の空洞が得られるようである。これはアクリル繊維紡糸の場合にも, 凝固浴の温度をあげると凝固が抑制されることと同様のことであろう。いずれにしても凝固条件の設定はもっとも重要なことと思われる。

1965年9月, フランスのリヨンで開かれた第9回 International Union of Leather Chemists Societies Congress で発表された Dr. Pepper の "The Challenge of Corfam"⁸⁾ の講演によると, 最近のコルファムの銀面のうち, 最外層部はきわめて微細なマイクロポーラス層からなり, これが着色されており, その下層部はやや粗い

ポロシティの無色層からなっているようである。この着色最外層は前記特許のゲル化前溶液の使用とも想像されるが, 耐摩耗強度がこのポロシティに深い関連があると考えられるから, 最外層のみを極微小孔にすることは強度的にも理解されることである。

最近の du Pont 社の特許 (特公昭 41-21 039) によると, 靴の先端の伸びによる表面の荒れを防ぐためコーティング層に短繊維を分散混入する方法が発表された。混入比率は重合体:短繊維が 80:20~97:3 (重量比) で, 85:15~95:5 が好適とのことである。短繊維としては, ナイロン, レーヨン, アセテート, アクリル, ポリエステルが適当とされており, また太さは 0.8~6 d 長さは 0.1~0.4 in がよいとされている。

4. 靴の甲革用材料としての合成皮革

靴の甲革用としての合成皮革を考えると, まず天然皮革との比較の見地と靴用材料としていかにあるべきかという見地がある。

前記 Dr. Pepper の講演においてコルファムの長所と欠点をつぎのようにあげている。

長所	1) 寸法取りや検査が容易なこと
2) 裁断に熟練を要しないこと
3) 裁断能率がよいこと
4) 重ね裁断が可能なこと
5) 濡れたあとの型くずれが改善され, スマートな外観が得られること
6) 引っ掻きや損傷に対する抵抗性が天然皮革に比べてすぐれていること
7) 価格の安定性
欠点	1) 銀面の肌が天然皮革に比べて魅力的でないこと
2) 色相や色調の自由度が少ないこと
3) 圧縮性が小さく大じわがよりやすいこと (除去できない)
4) 折り曲げが容易でないこと
5) 粗面仕上がむづかしいこと
6) 摩擦熱によって損傷をうけやすいこと (とくにスエードのもの)
7) 足へのなじみが悪いこと (最初の足合わせが重要である)
8) 水蒸気吸収率が低いこと
9) 大きな損傷を磨くことによって修整できないこと

(1) 強度：天然皮革の厚さは約 1.5 mm で、コルファムは 1.5～1.6 mm，わが国の合成皮革もほぼ 1.5～1.7 mm のものが多いが，引張強度はコルファム 1.0 kg/mm² (約 15 kg/cm) で，わが国のものも大差はない。

強度は製靴時のつり込み (Lasting) に支障がなければまず大丈夫であり，10 kg/cm 以下では不合格であるが，現在の合成皮革はいずれも合格のようである。伸びも 25～50% ぐらいあるから製靴上問題はない。ただし，木型からぬいたとき，かなり収縮する。

引裂強度は天然皮革が 6 kg/mm に対し，コルファムが 2.2 kg/mm，国産品も同様で天然皮革が非常にすぐれているが，製靴上とくに問題にならないようである。

(2) 耐屈曲性，耐摩耗性：繰り返し屈曲疲労性，耐摩耗性，耐引っ掻き性は天然皮革より一般にすぐれているが，繰り返しの もみ摩耗のとき裏面の不織布層が弱く，繊維が剥脱しやすいものがある。しかし，コルファムはかなり良好のようである。

(第 2 表) 水分に対する性質

材 料	吸 湿 性 (mg/cm ³)	吸 水 性 (%)	透 湿 性 (g/m ² /24 hr)
コ ル フ ァ ム	1.6	78	1 032
ハ イ テ ラ ッ ク	3.4	71	408
パ ト ラ	5.9	71	144
ク ラ リ ー ノ	2.2	54	192
ア イ カ ス	3.3	83	—
天 然 皮 革	18.0	77	1 490
Lycra	—	1.3	—
ポリ エ ス テ ル	—	0.4	—

菅野英二郎；染色と加工，8，14 (1965-11)

(3) 吸湿性：水分に対する性質は第 2 表のようであるが，吸水性は天然皮革と比べて大差ないが，吸湿性や透湿性が悪く，とくに国産のものの透湿性はコルファムよりも劣るようである。しかし，コルファムと同等のデータも出されており，国産品も逐次改善されているものと思われるから必ずしも劣るかどうかはわからないとしても，天然皮革に比べて劣ることは事実である。実際，着用時に多少のむれを感じるが，これは吸湿速度 (もっと短時間における) や発散速度にも関連し，素材の問題，マイクロポーロシティの構造的問題など今後の重要な問題であろう。

(4) 剥離性：コルファムの布入りのものは，比較的層間のはがれが起きやすいといわれる。靴が仕上がってしまえば見えないから，たいした問題ではないかもしれない

(第 3 表) コルファム剥離強度

層	平均剥離荷重 lb/in	は が れ 方
表 面 仕 上	3～5	表面仕上層がとれる
ミ ク ロ ポ ー ラ ス ウ レ タ ン	10～15	ポリマーの破壊
	5～8	ポリマーが基体からはがれる
中 間 の 布 層	30～35	布とバインダーの剥離
不 織 布 層	12～22	不織布の内部剥離破壊

(Dr. Pepper の講演)

い。剥離強度を示すと第 3 表のごとくである。

(5) 製靴上の問題：製靴工程において折り込みが部厚なりきれいに仕上がらないこと，糊づけのとき裏面の不織布がのりを吸収して糊づけがむずかしいこと，木型へのセット性がわるいこと (第 4 表参考) などは問題点

(第 4 表) Dome Plasticity Test
(24 hr 回復させたあとのセット%)

条 件	コルファム	クロム革
室温で 6 日間放置	30(13)	65(5)
乾熱 90°C，15 min	40	75(5)
湿熱 (スチーム) 85°C，5 min	65	80(30)
上記のあと，120°C 熱風，10 min	70(65)	85(30)

(Dr. Pepper の講演)

カッコ内は湿潤させて乾燥，調湿したあとのセット%

である。また，表面仕上剤はコルファムにはあるらしいが，国産のものにはないようである。靴が仕上がったとき仕上剤で最終仕上をしないと商品価値が向上しないと製靴業者らは考えているようである。

5. む す び

現段階における合成皮革は，一般に天然皮革との比較あるいは靴材料としての本質的な問題としては

- 1) 天然皮革のように結締組織による強度と柔軟性の発現は，合成皮革のようなゴム質による接着組織に比べてすぐれていること
- 2) したがって，クリープ性が天然皮革では組織のずりによってかなり受け持たれるが，合成皮革ではゴム質の物性のみに依存すること
- 3) 吸湿性能は合成皮革の場合，マイクロポーラスな構造的要素のみに依存すること
- 4) 温度による柔軟性の変化が若干伴われること
などが考えられるが，わが国においてはまったく

まだ発展の当初であり、多少の欠点があることはやむを得ないが、まだ厚さや強度の不均一性、表面のきずなどがあり、製靴工場でもまだ安心して重ね裁断ができない状態とのことで、製靴能率が期待されるほど上がっていないようであるが、これらは早晩解決されることであろうから、いずれ本格的な工業生産に移行されればコストの低下によって一般大衆靴としますます将来発展するものと思われる。まだ、du Pontのコルファムは最初より高級靴としてデビューしたが、わが国の企業構造、需要層の経済状態に合わせ、実用性能とデザインの変化（合成皮革はデザインの変化に限界があるといわれるが）を兼ねそなえて、わが国独自の発展が期待されるのである。

文 献

- 1) 白樫侃ら；不織布，p. 51, 57, 日刊工業新聞社 (1965)
- 2) 白樫侃ら；不織布，p. 116, 日刊工業新聞社 (1965)
- 3) 桜田一郎ほか；合成繊維，p. 265, 朝倉書店 (1964)
- 4) 合成繊維，p. 264
- 5) 合成繊維，p. 435
- 6) 高橋正夫；織学誌，17, 243 (1961)
- 7) 砺波宏明；未発表
- 8) K. W. Pepper; J. of British Boot and Shoe Institution, 13, 111 (1965-11)

海外資料研究部会ご案内

海外の繊維関係の情報を、より早く、より広く、より正確に把握するため、本研究部会へのご入会をおすすめします。

現在、本会へは海外諸国より毎月 100 種の雑誌、資料、研究所報、カタログなどを入手しております。

上述のごとく多数の資料のうちより、繊維ならびに繊維機械に関する基礎的研究論文および技術的実的研究の総合的紹介に主力をおき、海外繊維技術文献集（月刊）ならびに海外繊維文献抄録（月刊）を刊行しています。

□本年刊行の「海外繊維技術文献集」内容紹介□

Greenville Textile Exposition (1月号)

試験機および測定法 (2月号)

織物の力学的特性 (3月号)

新しい紡績法—オープンエンドを中心として— (4月号)

染色仕上げ (5月号)

繊維特集 (6月号)

織物特集 (7月号)

紡績加工糸特集 (8月号)

不織布の研究 (9月号予定)

不織布の研究 (続) (10月号予定)

以上のバックナンバーをお願していますが、残部の少ない号もありますので、早目にお申し込み下さい。

海外資料研究部会

部会員をA部会員、B部会員に分ける。

A部会員は「海外繊維技術文献集」「海外繊維文献抄録」の2種類を毎月無料配布。

B部会員は「海外繊維技術文献集」を毎月無料配布。A、B部会員とも、海外文献紹介講演会への参加、文献複写、原著の閲読（本会事務所においてのみ）をすることができる。

部 会 費

部会員は、6ヵ月あるいは1カ年を前納するものとする。

A部会費 6ヵ月 3,000円 1カ年 6,000円 B部会費 6ヵ月 1,500円 1カ年 3,000円

入会の手引

海外資料研究部会申込書（この要領でお申し込み下さい）

海外資料研究部会A部会（口）B部会（口）として申し込みます

1. 会社・学校名
（あるいは個人名）

2. 所在地
（住所）

3. 部会費 昭和 年 月～ 年 月分（口）¥ _____ 払い込みました。
（備考）部会費は6ヵ月あるいは1カ年前納願います。