

## 研究論文

## みかん由来色素による一浴マルチカラー染色技術の開発

平石直子\*1、中田絵梨子\*1、金山賢治\*1

## Development of the One Step Multicolor Dyeing Technology by Mandarin Orange Origin Pigment

Naoko HIRAISHI\*1, Eriko NAKADA\*1 and Kenji KANAYAMA\*1

Mikawa Textile Research Center\*1

本研究では、地元の特産品であるみかんの枝葉から得られる天然由来色素を用いて、セルロース素材に新規な染色や加工を加えて高付加価値化する目的で技術開発に取り組んだ。その結果一般にカラーバリエーションに乏しいとされる天然染色において金属媒染処理のプリント技術を応用して、後染め加工一浴で多色なデザイン性に富んだ柄の得られる染色技術を開発した。

## 1. はじめに

当センターでは平成 18 年度より、地元の特産品であるみかんの剪定された枝葉から得られる天然由来色素染色による繊維製品の開発に取り組んできた。その成果として、みかん由来色素の粉末化及び綿繊維を染色する技術、金属媒染処理による多色染色技術を開発<sup>1)</sup>し、その商品化第一弾として、平成 22 年度には『三河木綿着物』の販売を開始するに至った。その後も合成繊維への天然染め染色条件を見出し、ポリ乳酸繊維へのみかん染め方法を確立するなど、みかん色素を用いた技術展開を進めている。今年度はさらにデザイン性の向上を目指してプリント技術を応用して、一浴の後染めで多色なデザイン性に富んだ柄の得られる染色技術の開発を目的に検討を行った。

## 2. 実験方法

## 2.1 プリント用糊剤および媒染剤の検討

## 2.1.1 使用薬剤

## (1) 糊剤 3 種類

アルギン酸ナトリウム、  
 ファインガム G5、  
 赤玉ブリティッシュガムの 3 種類について、

## (2) 金属媒染剤 6 種類

RK カラーMO-F1 (鉄) (洛東化成工業(株)製)  
 RK カラーMO-C2 (銅)                    "  
 RK カラーMO-A3 (アルミ)               "  
 RK カラーMO-S4 (スズ)                 "  
 RK カラーMO-MF (木酢鉄)               "  
 塩化チタン (III) 溶液

## 2.1.2 糊剤と媒染剤の相溶性

アルギン酸ナトリウム 5%水溶液、ファインガム G5 10%水溶液、赤玉ブリティッシュガム 50%水溶液 (加熱して溶解した) を作成し、6 種類の媒染剤と 2 : 1 の重量比で混合し、相溶性を確認した。

## 2.2 みかん染め染色条件の検討

染色温度の違いによる色相の違いについて検討し、最適な染色条件を探り、この染色条件で媒染剤をプリントした生地を染色して、媒染剤による発色状態を確認した。

## 2.2.1 試料

綿ブロード生地  
 カチオン化処理済綿ブロード  
 シルケット綿ブロード  
 カチオン化処理済シルケット綿ブロード  
 ※カチオン化処理については、  
 使用薬剤 カチオン UK 40g/l  
 水酸化ナトリウム 5g/l  
 非イオン性界面活性剤 2g/l

処理条件 60℃×1 時間

の条件で行った。

## 2.2.2 使用薬剤

みかん枝葉色素 20%o.w.f.  
 ソーダ灰 0.5g/l

## 2.2.3 染色条件

染色温度 30℃, 60℃, 90℃の 3 条件  
 染色時間 30 分  
 浴比 1:30

## 2.3 のりの粘度の検討

プリントに使用できる糊粘度を確認するため、コーン

\*1 三河繊維技術センター 製品開発室

プレート型回転粘度計を用いて市販のプリント用顔料インクと、媒染剤を混合した糊剤の粘度を測定した。

### 2.3.1 試験試料

- ①プリント用青色顔料
- ②ファインガム G5 20%水溶液
- ③②と塩化チタン（Ⅲ）溶液を 2：1 で混合した糊
- ④②と RK カラーMO-MF（木酢鉄）を 2：1 で混合した糊
- ⑤②と RK カラーMO-F1（鉄）を 2：1 で混合した糊

### 2.3.2 使用機器

コーンプレート型回転粘度計  
（ブルックフィールド DV-II+Pro）  
スピンドル：CPE52

### 2.3.3 測定条件

20℃、スピンドル回転数 5 条件（1,5,10,50,100rpm）

### 2.3.4 シルクスクリーンプリント試験

また、上記で粘度測定を行った試験試料の①③④の糊剤を用いて平織り綿生地（経緯ともに綿 40/1、密度経 130 本/inch、緯 70 本/inch）、梨地織り綿生地、（経緯ともに綿 40/1、密度経 72 本/inch、緯 54 本/inch）天竺ニット綿生地（綿 40/1、密度ウェール 38 目/inch、コース 81 目/inch）の 3 種類の生地にシルクスクリーンプリント（120 メッシュ使用）し、様々な織物組織の生地においても顔料インクと同様にプリントすることが可能であるか確認した。

### 2.4 プリント生地の試作

シルケット加工綿ブロード生地（経緯ともに綿 40/1、密度経 130 本/inch、緯 70 本/inch、目付 122g/m<sup>2</sup>）にカチオン化処理し、媒染剤を混合した糊をプリントした後自然乾燥し、糊を水洗した後、みかん枝葉の色素粉末を用いて染色した。媒染剤は木酢鉄及び塩化チタンを使用し、プリント基布はカチオン化処理有り無し 2 種類行った。

### 2.5 染色堅ろう度試験

試作したプリント生地（カチオン化有り無し）および比較用として市販の天然染めタオルの 3 種類の試料について染色堅ろう度の試験を行った。なお、試作生地については、プリント部分と地の部分それぞれについて評価を行った。

#### 2.5.1 試験方法

耐光堅ろう度試験：JIS L 0842 紫外線カーボンアーク  
灯光（第 3 露光法）

洗濯堅ろう度試験：JIS L 0844 A-2 号

摩擦堅ろう度試験：JIS L 0849 摩擦試験機 II 型

に沿って試験を行った。洗濯堅ろう度については石けん無しの試験も行った。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 プリント用糊剤および媒染剤の検討結果

糊剤と媒染剤についての相溶性を確認したところファインガム G5、赤玉ブリティッシュガムの糊剤でいずれの金属媒染剤についても良好な結果が得られた。これらのうち、ファインガム G5 の糊剤が熱を加えなくても溶解すること、温度による粘度の安定性が高い結果となったのでファインガム G5 の糊剤をプリントに使用する糊剤として選定した。（表 1）

表 1 プリント用糊剤および媒染剤の相溶性

|                 | MO-F1<br>(鉄) | MO-C2<br>(銅) | MO-A3<br>(アルミ) | MO-S4<br>(スズ) | MO-MF<br>(木酢鉄) | 塩化<br>チタン |
|-----------------|--------------|--------------|----------------|---------------|----------------|-----------|
| アルギン酸<br>ナトリウム  | ×            | ×            | ×              | ○             | △              | ×         |
| ファインガム<br>G5    | ○            | ○            | ○              | ○             | ○              | ○         |
| 赤玉ブリティ<br>ッシュガム | ○            | ○            | ○              | ○             | ○              | ○         |

○…相溶性良 △…半ゲル化 ×…ゲル化

### 3.2 みかん染め染色条件の検討結果

また、みかん枝葉色素を用いた染色の染色温度の違いによる色相の違いについて検討したところ、染色温度が高くなるほど色は濃くなるが、染色温度が低いほうがカチオン化処理した場合は色の彩度が高くなった。（表 2）より鮮やかな色調を得るため、温度条件は 30℃で染色すること

表 2 みかん染め生地測色結果

|                           | 染色<br>温度 | L*    | a*    | b*    | c*<br>(彩度) |
|---------------------------|----------|-------|-------|-------|------------|
| 綿ブロード                     | 30℃      | 84.65 | -0.39 | 1.39  | 1.44       |
|                           | 60℃      | 84.32 | -0.37 | 1.48  | 1.52       |
|                           | 90℃      | 84.19 | -0.35 | 1.64  | 1.67       |
| カチオン化<br>処理<br>綿ブロード      | 30℃      | 74.96 | -2.24 | 32.11 | 32.19      |
|                           | 60℃      | 72.77 | -0.41 | 29.38 | 29.38      |
|                           | 90℃      | 70.77 | 0.68  | 26.99 | 26.99      |
| シルケット<br>綿ブロード            | 30℃      | 82.61 | -0.52 | 2.13  | 2.2        |
|                           | 60℃      | 82.19 | -0.58 | 3.49  | 3.54       |
|                           | 90℃      | 82.13 | -0.57 | 4.2   | 4.23       |
| カチオン化<br>処理シルケット<br>綿ブロード | 30℃      | 71.01 | -1.35 | 39.78 | 39.81      |
|                           | 60℃      | 66.04 | 1.66  | 35.58 | 35.62      |
|                           | 90℃      | 63.66 | 2.54  | 32.24 | 32.34      |

L\*…0 から 100 までで数値が大きい程明るくなる。

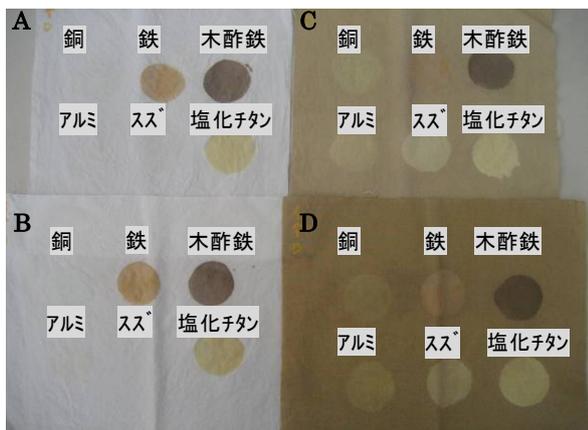
a\*…+の方向になるほど赤みが強くなり、-の方向になるほど緑みが強くなる。

b\*…+の方向になるほど黄みが強くなり、-の方向になるほど青みが強くなる。

c\*…数値が大きくなる程鮮やかさが増す。

とした。

次に、プリントした媒染剤のみかん色素で染色した際の発色条件を確認するため、媒染剤との相溶性の結果から選定したファインガム G5 の 10%水溶液の糊剤を用い、この糊剤と 6 種類の金属媒染剤を混合した糊を綿ブロード及びシルケット綿ブロード処理有カチオン化処理有り・無し の 4 種類の生地にスタンプの要領でプリントした。自然乾燥後、温度条件 30°C で 30 分みかん色素を用いて染色したところ、**図 1** の染色結果が得られた。また図 1 のプリント生地の色とプリント箇所の色差を測定したところ**表 3**の結果が得られた。これらの結果から、木酢液、塩化チタンの媒染剤をプリントした箇所においてカチオン化処理有り・無しの両方で生地の地色とプリント部分の色の差が他の媒染剤を用いた場合と比較して大きいことが分かった。色差が大きいほど鮮明な柄が得られると考え、プリント生地の試作においてはこれら 2 種類の媒染剤を加えた糊を使用することとした。



A: 綿ブロード生地 B: シルケット綿ブロード生地  
C: カチオン化処理綿ブロード生地  
D: カチオン化処理シルケット綿ブロード生地

**図 1** 媒染プリントの発色確認試験

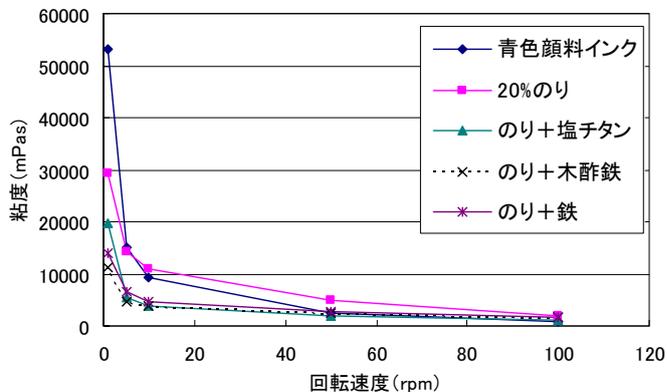
**表 3** 生地の地色とプリント箇所の色差(ΔEab)

|   | 銅    | 鉄     | 木酢鉄   | アルミ  | スズ   | 塩化チタン |
|---|------|-------|-------|------|------|-------|
| A | 3.87 | 32.44 | 31.68 | 0.84 | 1.59 | 25.39 |
| B | 2.6  | 29.91 | 31.15 | 6.78 | 0.13 | 24.31 |
| C | 4.9  | 4.61  | 18.85 | 5.98 | 9.13 | 9.28  |
| D | 1.17 | 5.12  | 18.67 | 7.66 | 9.31 | 10.12 |

※数値が大きいほど色の差が大きくなる。

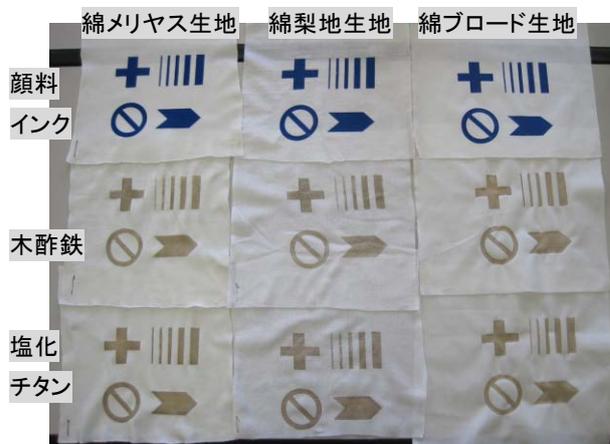
A: 綿ブロード生地 B: シルケット綿ブロード生地  
C: カチオン化処理綿ブロード生地  
D: カチオン化処理シルケット綿ブロード生地

糊の粘度については、媒染剤とファインガム 20%溶液を重量比 1:2 で混合したものと市販のプリント用顔料インクとを比較するといずれも試験温度 20°C、プレート回転数 50rpm で近似した粘度を示すことが分かった。**(図 2)**



**図 2** 糊の粘度測定結果

この配合で調整した糊剤を平織り綿生地、梨地織り綿生地、天竺ニット綿生地の 3 種類の生地にプリントし、基布の織物組織とプリントの型際について確認したところ、顔料インクと同様にプリントすることが可能であった。**(図 3)**



型際の拡大写真

左から顔料インク、木酢鉄糊、塩化チタン糊を綿メリヤス生地上にプリントしたところ。

**図 3** シルクスクリーンプリント試験

表4 試作品の染色堅ろう度試験結果

| 試験試料                    | 摩擦  |     | 耐光      |             |               | 洗濯*2       |             |               |          |              |
|-------------------------|-----|-----|---------|-------------|---------------|------------|-------------|---------------|----------|--------------|
|                         | 乾   | 湿   | 生地      | 木酢鉄<br>プリント | 塩化チタン<br>プリント | 変退色        |             |               | 汚染       |              |
|                         |     |     |         |             |               | 生地         | 木酢鉄<br>プリント | 塩化チタン<br>プリント | 綿        | 絹            |
| みかんプリント生地               | 4-5 | 4   | 3<br>未満 | 3           | 3 未満          | 3<br>(3-4) | 3<br>(4)    | 2-3<br>(4)    | 5<br>(5) | 5<br>(5)     |
| みかんプリント生地<br>(+カチオン化処理) | 4-5 | 3   | 3<br>以上 | 3           | 3             | 3<br>(4-5) | 3<br>(4)    | 2-3<br>(4-5)  | 5<br>(5) | 4-5<br>(4-5) |
| 天然染めタオル*3               | 4-5 | 2-3 | 3<br>未満 | -           | -             | 3<br>(3-4) | -<br>(-)    | -<br>(-)      | 4<br>(5) | 4<br>(4-5)   |

\*1 単位は級、\*2 括弧内は石けん無しの試験結果

\*3 市販品を比較用とした。

これらの検討結果より選定した糊剤、媒染剤、染色条件を用いてプリント生地を試作し(図4)、染色堅ろう度についての試験を行った。表4に試験結果を示す。表の結果より、耐光、洗濯試験において、カチオン化処理有りのプリント生地で良好な結果が得られたが、酸化チタンを媒染剤としてプリントした部分ではカチオン化処理有り無しどちらの試作生地においても、基布、木酢鉄媒染剤をプリントした部分よりも低い評価となった。

り堅ろう度が異なるなどまだ課題はあるが、これらの弱点を克服できるような方法を見出すことで、実用化の方向を探っていきたい。

## 文献

- 1) 小林, 山本: 愛知県産業技術研究所研究報告, 7, 136-139 (2008)

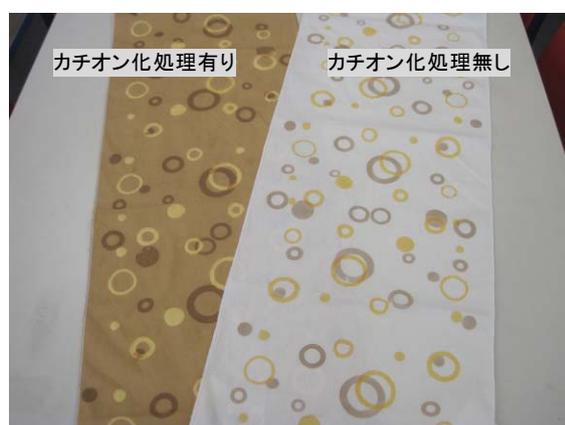


図4 プリント試作品

## 4. 結び

媒染剤を、糊剤を用いてプリント加工し、後染めすることで一浴染めで多色プリント生地を得ることができた。染色堅ろう度についてはカチオン化処理有りのプリント生地では、耐光堅ろう度についてはプリント部分、生地部分共に3級を満たし、摩擦、洗濯(石けん無し)についても、3級を上回ることができた。媒染剤の違いによ