無製版プリント基布の前処理技術

加工技術部　出口和光，加藤八郎

1. はじめに

最近の繊維業界を取り巻く環境の変化は著しいものがある。ファッションの多様化によって生じる小ロット、多品種、短納期のニーズ、なかでも繊維製品のデザイン企画からプリント加工にいたる工程の短縮化は、流行の動向に対して機敏な反応が求められる繊維産業においてますます大きな課題となっており、従来の捺染方式では応えることは難しくなってきている。

従って、ファッション性の高い先進型産業として期待されるプリントは、革新的な捺染プロセスの開発を必要としている。そこで、コンピュータグラフィックとインクジェットプリントを応用した「無製版プリントシステム」、すなわちインクジェット染色の開発研究が、繊維産業に携わる多くの企業、コンピュータ関連企業によって進められ、これが実用化の段階を迎え、様々なシステムとして注目されている。しかし、基礎研究の報告例[1]はあまりみられない。

このため、インクジェット[2]による無製版プリンにおけるインクのにじみ防止のために行われる被染布の前処理方法[2,3]ついて検討した。

2. 実　験

2－1　試　料

試験布としては、ＪＩＳ染色堅牢度試験用添付白布の綿（かなきん3号）を用いた。

$$\frac{30/1\times36/1}{141\times135}$$

2－2　にじみ防止処理剤

- アルギン酸ナトリウム　（関東化学㈱）
- センカフィックス401　（センカ㈱）
- センカフィックスLPN　（センカ㈱）
- フィックスオイルR－737（明成化学工業㈱）
- ポリビニルピロリドンK－15　（キシダ化学㈱）
- ポリビニルピロリドンK－30　（キシダ化学㈱）
- ポリビニルピロリドンK－90　（キシダ化学㈱）
- SOLVITOSE　N　（ＡＶＥＢＥ）
- アミロファックスT－2200　（松谷化学工業㈱）
- ポリビニルアルコール　（関東化学㈱）
- エチルセルロース　（キシダ化学㈱）
- メチルセルロース　（関東化学㈱）
- カルボキシメチルセルロースナトリウム（関東化学㈱）

にじみ防止処理剤としては上記の13種類のものを使用して前処理試験を行った。

2－3　助　剤

- 炭酸水素ナトリウム　（和光純薬工業㈱）
- 尿素　（キシダ㈱）
- ノニオン界面活性剤(リポールCR)(明成化学工業㈱)
- アニオン界面活性剤(ディスパーTL)（明成化学工業㈱）
- アニオン界面活性剤(MSリキッド)(明成化学工業㈱)

2－4　反応染料インク

- JPR Yellow A-201　（日本化薬㈱）
- JPR Cyan　A-107　（日本化薬㈱）
- JPR Red　A-107　（日本化薬㈱）

プリンタに用いる反応染料インクは、日本化薬㈱から提供された試作品を使用した。

2－5　使用機器

- パソコン　PC-9821Ne　（日本電気㈱）
- プリンタ　カラーイメージジェット10－735X（シャープ㈱）
- ソフト　Z's staff Kid98 ver.3.0（㈱ツァイト）

プリンタにおいて、圧力素子によってインクを吐出させるオンデマンド・タイプのこの機種を使用した研究開発は数多く行われている。[1,5,6]

測色、視感評価に使用したテストパターン出力を図1に示した。

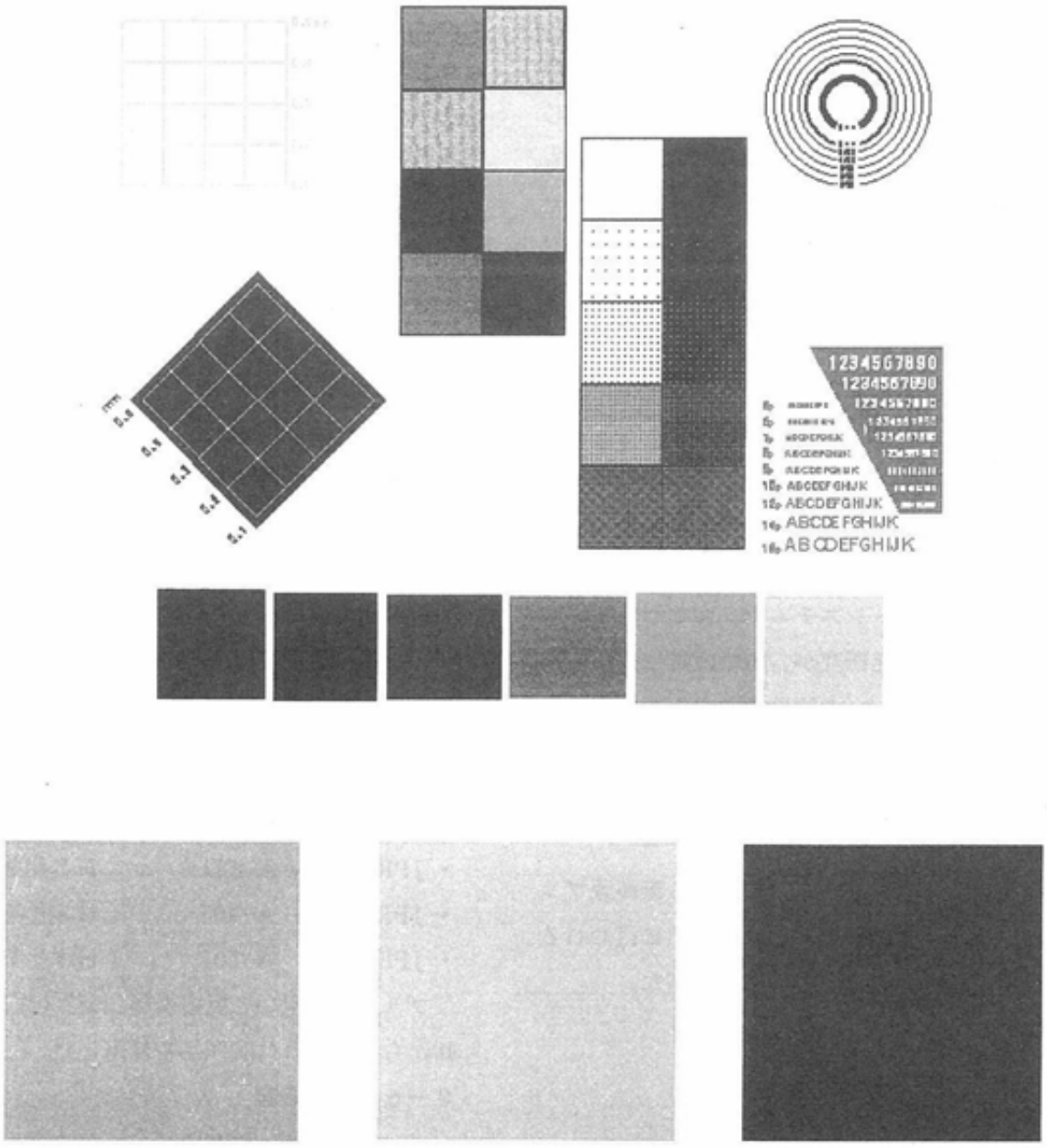

図1　インクジェットプリンタによるテストパターン出力

2－6　前処理方法

上記の各種処理剤を用い、アルカリ剤、界面活性剤などを添加して、マングルで絞り(絞り率93％)、その後100℃で3分間の熱処理を行った。

- ニューマチックマングル　（辻井染機工業㈱）
- サーモゾル試験機PT-1型　（辻井染機工業㈱）

2－7　スチーミング、ソーピング

プリンタ装置でプリントした試料を110℃で15分間スチーミングし、0.1%ノニオン界面活性剤（センカノールSK、センカ㈱）水溶液中で、80℃で10分間ソーピングし、その後水洗し自然乾燥して色濃度の測定資料とした。

- 真空糸蒸装置SB－O型　（日空工業㈱）
- ドライクリーニング試験機DC－WS－1
（㈱大栄科学精器製作所）

2－8　色濃度の測定

CCMシステム（COMSEK－Ⅲ　日本化薬㈱）を用いて試料を測定し、色濃度（K／S）及び染料濃度を求めた。

①試料の色濃度（K／S）の計算

$K/S=(1-R)^2/2R$

（最小分光反射率を示す波長における反射率より算出、Yellow＝420nm，Cyan＝620nm，Red＝540nmの値を使用）

②染料濃度（g／l）の計算

プリントした試料を反応染料を用いてPAD－DRY－BAKEで染色したと仮定して、CCM計算により染料濃度を求めた。

2－9　染色堅牢度試験

①耐光堅牢度　JIS L 0842　20時間照射

②洗濯堅牢度　JIS L 0844　50±2℃

③摩擦堅牢度　JIS L 0849
摩擦試験機Ⅰ型（学振形）

染色堅牢度については、上記の耐光、洗濯、摩擦（乾燥・湿潤）について試験を行った。

3. 結果及び考察

はじめに、アルギン酸ナトリウム（AG）、ポリビニルアルコール（PVA）、エチルセルロース（EC）、メチルセルロース（MC）、カルボキシメチルセルロース（CMC）の5種類の前処理剤の中から、インクジェットプリントした試料をスチーミング、ソーピングした後、測色及び視感評価により、AGを選んだ。5種類の水溶性高分子化合物の中でAGは反応染料との反応する基を含有しないが、PVA、CMCなどは反応染料と反応する基を有している。これが、前処理効果の違いが出た原因の一つであると思われる。

さらに、にじみ防止、染着濃度の向上をめざして、染料固着剤（3種）、ポリビニルピロリドン(3種)、カチオン化澱粉（2種)を追加して試験を行った。

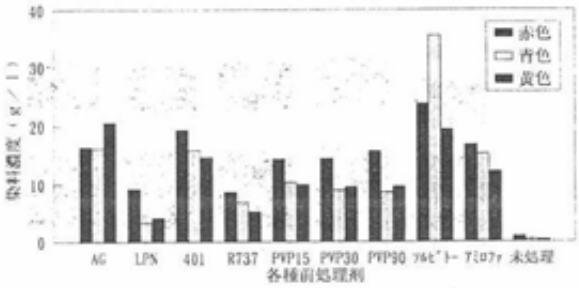

図2　各種前処理剤と染料濃度（g／l）

図2から、AG、センカフィックス401、カチオン化澱粉（SOLVITOSE Nとアミロファックス T－2200）の4つが染着濃度を増加させる効果があることがわかる。しかしセンカフィックス401は表1からわかるように、にじみ及び白場汚染がかなりあるのでプリント前処理剤としては適していない。一方、AG及びカチオン化澱粉はにじみ、白場汚染においても優れている。

表1　スチーミング、ソーピング後の捺染物のにじみ、色・濃度、白場汚染性の評価

前処理剤	にじみ			色・濃度			白場汚染性		
	赤	青	黄	赤	青	黄	赤	青	黄
アルギン酸ナトリウム	△	○	○	○	○	○	○	○	○
センカフィックスLPN	△	○	○	△	△	△	○	○	○
センカフィックス401	△	×	△	○	○	○	×	×	×
フィックスオイルR737	△	×	△	△	△	△	×	×	×
ポリビニルピロリドンK－15	△	○	○	○	△	△	○	○	○
ポリビニルピロリドンK－30	△	○	○	○	△	△	○	○	○
ポリビニルピロリドンK－90	△	○	○	○	△	△	○	○	○
ソルビトーゼN	△	○	○	○	○	○	○	○	○
アミロファックスT－2200	△	○	○	○	○	○	○	○	○
未処理	△	△	△	×	×	×	△	△	△

にじみ　：絵柄と配合色部のにじみを視感評価　○：なし　△：ややあり　×：あり

色・濃度　：色の鮮明性と濃度を視感評価　○：良好　△：やや不良　×：不良

白場汚染性：白場の着色度を視感評価　○：なし　△：ややあり　×：あり

そこで次に、染着濃度を向上させる効果のあったソルビトーゼN及びAGをベースにして、炭酸水素ナトリウム、尿素各々の添加量を変化させて、前処理布を作成し、同様に試験を行った。

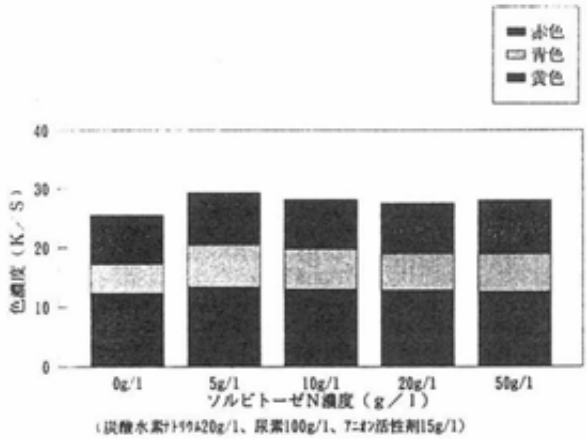

図3　ソルビトーゼN濃度と色濃度(K／S)

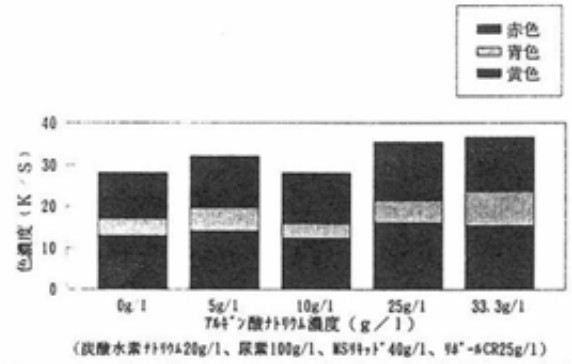

図4　アルギン酸ナトリウム濃度と色濃度(K／S)

図3、4から、前処理剤としてのソルビトーゼN及びAGは添加量5g／l以上あれば、色濃度においては大きな違いがないことがわかる。ただ、表2からわかるように、ソルビトーゼNがベースにおいては、にじみの点から出来ればソルビトーゼNは10g／l以上あった方が望ましい。アルカリ剤の炭酸水素ナトリウムは20g／lが最も良い結果である。尿素は100g／lがにじみ、色濃度において評価が高い。

一方、表3からAGベースにおいては、にじみ、色濃度の点からAGは25g／l以上、炭酸水素ナトリウムは20g／l以上あった方が望ましい。尿素はソルビトーゼNと同じく100g／lが良い結果が出ている。

表2　スチーミング、ソーピング後の捺染物のにじみ、色・濃度、白場汚染性の評価
（ソルビトーゼNベース）

前処理剤 濃度（g／l）	にじみ 赤	青	黄	色・濃度 赤	青	黄	白場汚染性 赤	青	黄
ソルビトーゼN 0	×	×	○	△	△	△	○	○	○
ソルビトーゼN 5	△	△	○	○	○	○	○	○	○
ソルビトーゼN 10	△	○	○	○	○	○	○	○	○
ソルビトーゼN 20	△	○	○	○	○	○	○	○	○
ソルビトーゼN 50	△	○	○	○	○	○	○	○	○
炭酸水素ナトリウム 0	△	△	○	×	×	×	○	○	○
炭酸水素ナトリウム 5	△	△	○	×	△	×	○	○	○
炭酸水素ナトリウム10	△	○	○	△	△	○	○	○	○
炭酸水素ナトリウム20	△	○	○	○	○	○	○	○	○
炭酸水素ナトリウム50	△	○	○	△	○	○	○	○	○
尿素 0	△	○	○	△	△	△	○	○	○
尿素 25	△	○	○	△	△	△	○	○	○
尿素 50	△	○	○	○	△	△	○	○	○
尿素 100	△	○	○	○	○	○	○	○	○
尿素 200	×	△	○	×	×	○	○	○	○

表3　スチーミング、ソーピング後の捺染物のにじみ、色・濃度、白場汚染性の評価
（アルギン酸ナトリウムベース）

前処理剤 濃度（g／l）	にじみ 赤	青	黄	色・濃度 赤	青	黄	白場汚染性 赤	青	黄
アルギン酸ナトリウム 0	△	△	○	△	△	△	○	○	○
アルギン酸ナトリウム 5	○	○	○	○	○	○	○	○	○
アルギン酸ナトリウム10	○	○	○	△	△	○	○	○	○
アルギン酸ナトリウム25	○	○	○	○	○	○	○	○	○
アルギン酸ナトリウム33.3	○	○	○	○	○	○	○	○	○
炭酸水素ナトリウム 0	△	△	△	×	×	×	○	○	○
炭酸水素ナトリウム 5	○	△	○	×	△	×	○	○	○
炭酸水素ナトリウム 10	○	○	○	△	△	△	○	○	○
炭酸水素ナトリウム 20	○	○	○	○	○	○	○	○	○
炭酸水素ナトリウム 50	○	○	○	○	○	○	○	○	○
尿素 0	○	○	○	×	×	×	○	○	○
尿素 25	○	○	○	△	×	×	○	○	○
尿素 50	○	○	○	○	×	○	○	○	○
尿素 100	○	○	○	○	○	○	○	○	○
尿素 200	△	×	○	×	×	△	○	○	○

図5、6は、アルカリ剤の量を変化させたものである。ソルビトーゼN及びAGどちらも、炭酸水素ナトリウム20g／lのアルカリ剤添加が色濃度(K／S)が最も高い結果となっている。

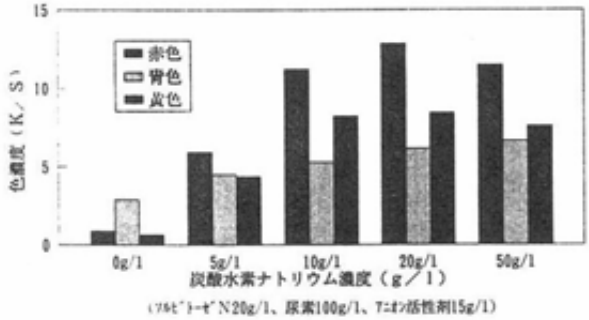

図5　炭酸水素ナトリウム濃度と色濃度(K／S)

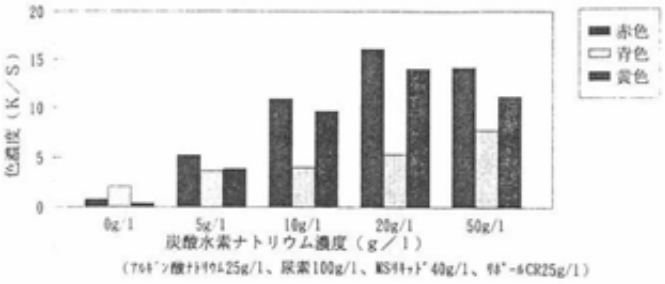

図6　炭酸水素ナトリウム濃度と色濃度(K／S)

図7、8は、ヒドロトロープ剤[7]と呼ばれる尿素量を変化させた結果である。図から尿素100 g／lまでは尿素量が増加するにつれて、色濃度も高くなっている。これは、尿素が従来から言われているように、水に難溶性の物質（ここでは染料）が第三成分（ここでは尿素）の存在によって水への溶解度を増す現象を示した結果であると推定される。つまり、尿素が染料の集合を防ぎ分散させる働きをして染料の溶解を促進させる作用と同時に、繊維と染料の結合に必要な吸湿効果により染着を促進させる物質として働いていると考えられる。しかし、尿素が多すぎると（200g／l）この効果も作用しなくなっている。

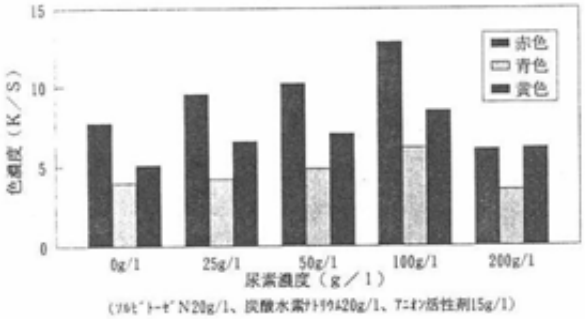

図7　尿素濃度と色濃度（K／S）

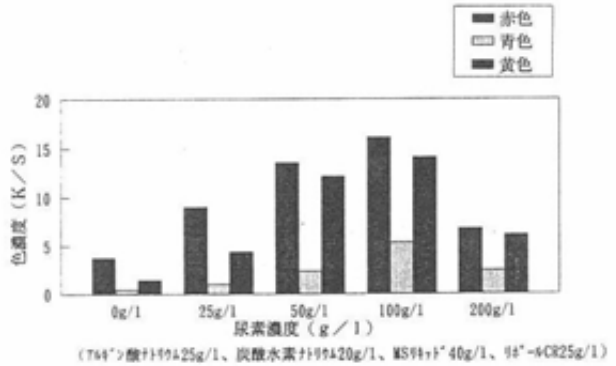

図8　尿素濃度と色濃度（K／S）

表4の染色堅牢度試験の結果から、AG及びソルビトーゼNは耐光堅牢度は4級以上、洗濯堅牢度は4－5級以上、摩擦堅牢度は乾燥4－5級・湿潤3－4級あり、「絵表示における品質留意事項」にある各種堅牢度の基準[8]を十分満足しており、今回インクジェットプリントした試料は堅牢度的には従来プリント品と変わらないと言える。

表4　スチーミング、ソーピング後の捺染物の染色堅牢度試験結果（耐光、洗濯、摩擦）

前処理剤	耐光堅牢度		洗濯堅牢度				摩擦堅牢度			
			赤色		黄色		青色		黄色	
	赤色	黄色	変退色	汚染	変退色	汚染	乾	湿	乾	湿
アルギン酸ナトリウム	4以上	4以上	5	5．5	5	5．5	4-5	4	4-5	4
センカフィックスLPN	4以上	4以上	5	5．5	5	4-5．5	4-5	4	4-5	4
センカフィックス401	4以上	4以上	4-5	5．5	4-5	4-5．4-5	4	3-4	4	3-4
フィックスオイルR737	4以上	4以上	4-5	5．5	4-5	4-5．5	4	3-4	4-5	4
ポリビニルピロリドンK-15	4以上	4以上	5	5．5	4-5	5．5	4	3-4	4-5	4
ポリビニルピロリドンK-30	4以上	4以上	4-5	5．5	4-5	5．5	4-5	4	4-5	4
ポリビニルピロリドンK-90	4以上	4以上	5	5．5	4-5	5．5	4-5	4	4-5	4
ソルビトーゼN	4以上	4以上	4-5	5．5	4-5	5．5	4-5	3-4	4-5	4
アミロファックスT-2200	4以上	4以上	5	5．5	5	5．5	4	3-4	4-5	4
未処理	4以上	4以上	4-5	5．5	4-5	5．5	5	5	5	5

4. まとめ

(1)　今回試験した処理剤13種類のうちでは、測色、視感評価などからカチオン化澱粉及びアルギン酸ナトリウム各々をベースにして、炭酸水素ナトリウム、尿素、界面活性剤を適量添加したものが前処理剤として優れた効果があった。

(2)　アルカリ剤の炭酸水素ナトリウム、ヒドロトロープ剤の尿素については、最済使用量が存在することがわかった。

終わりに、反応染料インクをご提供下さいました日本化薬㈱の赤谷様に厚くお礼申し上げます。

文　献

1. 安藤他：染料と薬品 39,〔2〕,41 (1994)
2. 黒木　：染色工業　41,〔7〕,339(1993)
3. 公開特許公報 特開平7－173780(日本化薬)
4. 特許公報　平4－33913 (東レ)
5. 長　他：繊維加工　47,〔10〕,451(1995)
6. 中野他：繊維加工　44,〔6〕,264(1992)
7. 富原　：加工技術　28,〔5〕,333(1993)
8. 小林他：繊維製品品質表示のすべて(1990)