

顔料による染色加工技術

佐藤嘉洋^{*1}、原田 真^{*2}、齊藤秀夫^{*1}

Development of Dyeing Technique Using Pigments

Yoshihiro SATO, Makoto HARADA and Hideo SAITO

Mikawa Textile Research Center, AITEC^{*1*2}

顔料染色の前処理としてカチオン化剤による綿布の表面改質を行ない、生地濃染化を試みた。各種カチオン化剤を検討し、パッド-ドライ方式に適するカチオン化剤を選定した。カチオン化、パッド染色した後、樹脂加工を行なった結果、従来の顔料と樹脂を混ぜて用いた方法より摩擦堅ろう度が向上したうえ、柔軟性もほとんど変わらなかった。特にウレタン系樹脂による加工が、摩擦堅ろう度向上に効果があり、樹脂加工前にソ-ピング工程を導入することにより、その後の堅ろう度、吸水性が向上した。

1. はじめに

省エネ、節水、低コスト型の染色方法として見直されている顔料染色¹⁾は、摩擦堅ろう度などの染色堅ろう度や柔軟性が悪いため、現状ではシャツなどのインテリア製品の淡色染めに限定されている。これらの短所を改良し、品質を向上させる染色加工技術について検討した。具体的には、染色前処理としてカチオン化剤による生地の表面改質を施し、顔料溶液をパッド-ドライした後、樹脂加工を行なうことで、樹脂のコーティング効果を期待した。得られた試料と従来法であるパッド-ドライ-キュアリング方式で作製した試料の各種堅ろう度、柔軟性、吸水率を比較した。なお、カチオン化剤の検討はパッド染色の他、吸尽染色についても行なった。

2. 実験方法

2.1 試料

綿布 組織 5枚朱子 60/1×60/1
168×88

カチオン化剤

カチオン化剤は4社、6種を検討した(表1)。

顔料

顔料 Blue.FL2B Conc (Cl.Blue 15) 8g/l
(大日精化工業株)

樹脂及び架橋剤

アクリル系樹脂

ユニゾール AK137 30g/l

ユニカレジン AMH 10g/l

(ともにユニオン化学工業株)を同時添加

ウレタン系樹脂

エラストロン BAP 50g/l (第一工業製薬株)

架橋剤(ポリカルボジミド系)

Emafix GT 6g/l (大日精化工業株)

表1 各種市販カチオン化剤

カチオン化剤	主成分	備考
A	反応型第4級アンモニウム化合物	反応型
B	反応型第4級アンモニウム化合物	反応型
C	カチオン樹脂のエポキシ変性物	反応+吸着型
D	ポリアミン誘導体	吸着型
E	特殊第4級アンモニウム塩ポリマー	吸着型
F	特殊カチオン高分子物	吸着型

反応型はアルカリ使用

2.2 カチオン化及び樹脂加工方法

パッド(絞り率80%) - ドライ(100 ×3min) - キュアリング(130 ×3min)

2.3 染色方法

パッド染色

パッド(絞り率80%) 乾燥(100 ×3 min)

吸尽染色

浴比 1:25 染色温度(60 ×30min) 乾燥(100 ×3 min)

2.4 表面染着濃度 K/S 測定

分光測色計 3600d(ミノルタ株製)で max から評価した。

2.5 柔軟性測定

JIS L1096 8.19.1 A法(45°カンチレバー法)

2.6 染色堅ろう度試験

摩擦堅ろう度試験 JIS L0849 摩擦試験機 型

洗濯堅ろう度試験 JIS L0844 A-2号

耐光堅ろう度試験 JIS L0842 紫外線カーボンアーク
灯光(第3露光法)

*1 三河繊維技術センター 開発技術室 *2 三河繊維技術センター 加工技術室

2.7 吸水性測定

JIS L1097 5.1.7(パイルック法)

3 実験結果及び考察

3.1 カチオン化剤の検討

3.1.1 染色性及び剛軟性

各種カチオン化剤の効果を綿布への染色性及び剛軟性から検討した。染色性は顔料のパッド及び吸尽染色による表面染着濃度 K/S から評価した。その結果、カチオン化剤のタイプ、特に反応型と吸着型カチオン化剤との染色性に相違があり、そのカチオン化機構²⁾の差異が、顔料の染着性に大きく影響を及ぼすことが確認できた。代表的なカチオン化剤の例を図1に示す。反応型カチオン化剤Aの場合、吸尽及びパッド染色ともにほとんど染まらなかった。反応型カチオン化剤は、パッド-ドライという短時間ではほとんど反応が進行しないことが分かった。一方、吸着型カチオン化剤Eでは、パッド染色でも濃く染まった。吸尽染色では更に濃染化し、パッド染色と比較して表面染着濃度 K/S は約2~3倍高い値を示した。見方を変えると、パッド染色ではまだ顔料を吸尽できる座席が2~3倍あると考えられ、以後の樹脂加工においてコーティング作用が、より働くことが期待できる。なお、吸着型カチオン化剤は、そのカチオン化機構から反応型より加工が容易である。特に連続的な染色工程であるパッド方式に優位であるが、カチオン化の程度は絞りに鋭敏に反応し、その後の染色に影響を及ぼすので注意を要する。

各種カチオン化剤の選定を染色性及び剛軟性の見地から

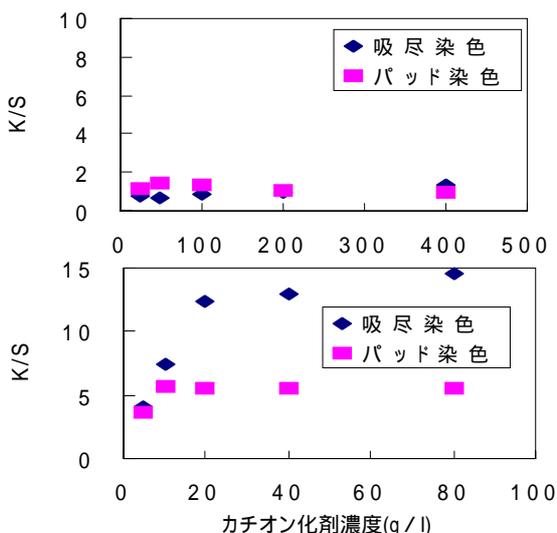


図1 カチオン化剤濃度とK/Sの関係

上図：反応型カチオン化剤A

下図：吸着型カチオン化剤E

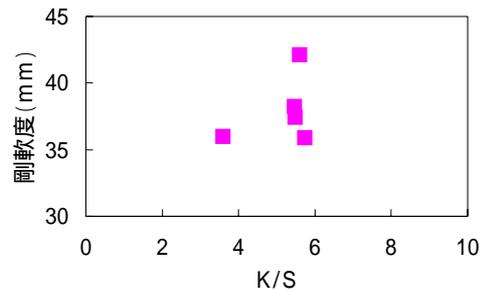


図2 カチオン化剤EのK/Sと剛軟度の関係

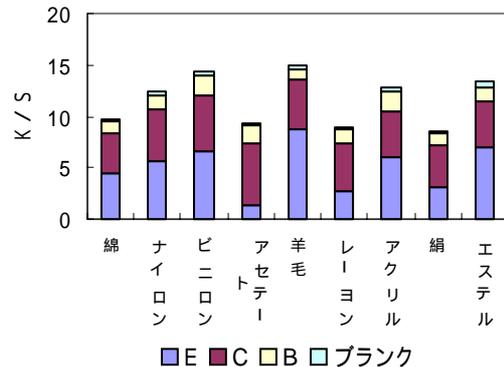


図3 各繊維素材別のK/Sの比較

検討した。その代表例を図2に示す。この図で右上ほど、濃く染まるがたくなることを示しており、右下に位置するほど理想的である。各種カチオン化剤に対しプロットした結果、反応型は中央下、吸着型は右上に位置する傾向があった。なお、空白である未処理試料は左下に位置する。これは吸着型カチオン化剤がポリマーの一種であり、生地に剛性を与えるためと考えられる。

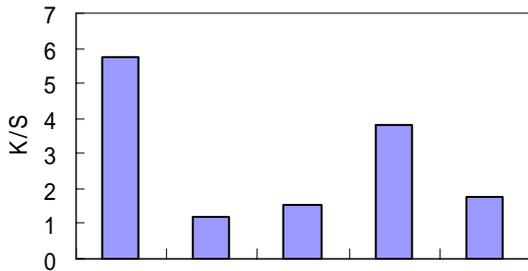
3.1.2 各種繊維に対する染色濃度の相違

顔料を用いた染色は、染料と異なり繊維素材の影響を受けにくいことが利点であり、特に混紡、交織布などの染色に優位である。しかし、カチオン化の効果は繊維素材により差異があることが予想される。そこで、カチオン化が各種繊維素材の染色性に及ぼす影響を、多染交織布を使用して評価した。使用したカチオン化剤はタイプの異なる3種(反応型:B、反応+吸着型:C、吸着型:E)とした(図3)。カチオン化及び染色はパッド-ドライ方式で行なった。空白である未カチオン化交織布では繊維の素材別の差は少なかったが、K/Sは低かった。一方、カチオン化剤処理試料は、各種繊維素材間に差はあるものの、反応+吸着型及び吸着型カチオン化剤の染色性が良好であった。反応+吸着型はアルカリを使用するため、あとで中和の必要性があるとともに、キュアリング時に未反応カチオン化剤の黄変が発生するケースがあった。これらを考慮し、吸着型のなかでも、染色性、剛軟性を考慮し、吸着型カチオン化剤Eで以下の実験を進めることにした。

3.2 顔料染色工程の検討

カチオン化に係る工程の増加は好ましくないため、カチオン化剤、顔料、樹脂の添加順序を検討し、カチオン化剤と樹脂を同時な混ぜ込むなど顔料染色工程の短縮を試みた。その手順と得られたK/S値を示す(図4)。K/S値から見たカチオン化の効果は、カチオン化 顔料 樹脂加工の手順が最も良好であり、その後の試験の加工方法とした。なお、カチオン化剤のパッド後、乾燥工程を省略し、顔料染色も試みたが、濃染化しなかった。K/S値をみるとカチオン化剤、顔料、樹脂を一度に混ぜ込んだ方法も期待できたが、非常にかたい生地になった。カチオン化剤と樹脂及び顔料がイオ的な作用により、凝集物を生成したことが原因の一つと考えられる。

一方、カチオン化 顔料 樹脂加工工程に対する堅ろう度等への評価のために、適正なブランクを作製する必要がある。そこで、カチオン化剤を使用しないブランクの顔料濃度(通常行なわれている顔料とアクリル系樹脂を混合)を変化させた結果、顔料濃度 32g/l でカチオ



カチオン化 顔料 樹脂加工
(カチオン化剤+顔料) 樹脂加工
カチオン化 (顔料+樹脂加工)
カチオン化剤+顔料+樹脂加工
顔料+樹脂加工(ブランク)

図4 各顔料染色工程によるK/Sの相違

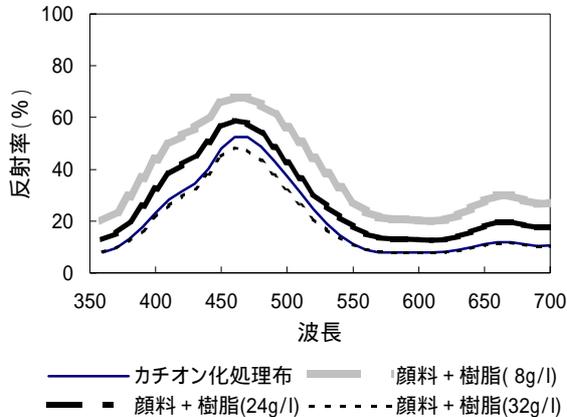


図5 カチオン化剤による濃染化効果

表2 各試料の摩擦堅ろう度

試料名	ソーピング工程	乾		湿(級)	
		樹脂加工前	樹脂加工後	樹脂加工前	樹脂加工後
カチオン化 顔料 樹脂加工	アクリル樹脂	なし	1-2	1	1
	ウレタン樹脂				2
		あり	2-3	2-3	
顔料+樹脂	アクリル樹脂	1-2		1-2	
	ウレタン樹脂	1-2		1-2	

表3 各試料の洗濯及び耐光堅ろう度

試料		(級)				
耐光		4以上	4以上	4以上	4以上	
洗濯	変退色	4-5	4-5	4-5	4-5	
	汚染	綿	4-5	4-5	4-5	4-5
		絹	4-5	4-5	4-5	4-5

カチオン化 顔料
カチオン化剤 顔料 樹脂加工
カチオン化 顔料 ソーピング+樹脂加工
顔料+樹脂加工(ブランク)

ン化処理布(顔料 8g/l)の反射率曲線とほぼ同様となり、得られた試料を今後の試験のブランクとした(図5)。また、カチオン化剤の使用により、約4倍の濃染化効果があることが分かった。

3.3 樹脂加工の効果

3.3.1 染色堅ろう度の評価

カチオン化処理後、顔料をパッドした試料に対し、樹脂加工前後の各種堅ろう度を評価し、その効果を検討した。樹脂はアクリル系及びウレタン系を用いた。試験結果を表2に示す。樹脂加工前の試料は、乾摩擦で1-2級、湿摩擦で1級であり、ともに悪い結果となった。アクリル系樹脂加工試料では乾、湿摩擦ともに堅ろう度は向上しなかった。そこで、架橋剤の効果を検討した。架橋剤は反応性の高いカルボジイミド基を有し、樹脂と架橋構造を生成するため、堅ろう度の向上が期待できる³⁾。表の記載は割愛するが、架橋剤の添加により、若干湿摩擦が良くなった。そこで、樹脂のコーティング効果を期待して、複数回、樹脂加工を繰り返し行なったが、摩擦堅ろう度試験布への移染濃度は減少しているものの、堅ろう度の級としては向上しなかった。

一方、ウレタン系樹脂加工ではアクリル系に比べ、乾、湿摩擦ともに半級~1級程度向上した。これは、ウレタン樹脂のコーティング効果のためと考えられる。また、繊維断面観察を行った結果、繊維表面に顔料が付着して



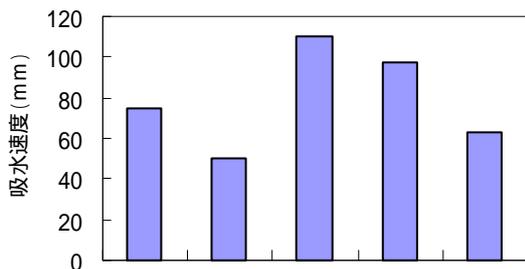
写真1 カチオン化 顔料染色試料の繊維断面
 いるとともに、一部顔料が繊維間に凝集しており、これが堅牢度低下の原因と考えられる(写真1)。そこでソーピング工程を導入した結果、乾摩擦、湿摩擦とも2 - 3級へと堅牢度は向上した。

洗濯及び耐光堅ろう度をウレタン樹脂加工したもので試験した結果、洗濯堅ろう度は変退色、汚染ともに4 - 5級、耐光堅ろう度は4級以上であり、良好な結果を示した(表3)。

3.3.2 吸水性及び剛軟性

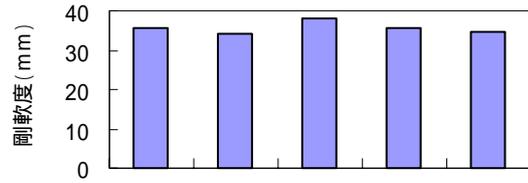
摩擦堅ろう度で良好な結果を得たウレタン系樹脂加工試料に対し、吸水性及び剛軟性を評価した(図6、7)。

樹脂加工前の吸水性を比較すると、加工後は約2 - 3割低下が見られた。これはウレタン樹脂が吸水性を妨げているためと考えられる。また、ソーピング工程を追加したものは、吸水性の向上が見られた。これは、顔料自身が疎水性であり、余分な顔料が落とされたものと考えられる。剛軟性に関しては顕著な差はほとんどなかった。今回の樹脂加工条件では、剛軟性への影響はわずかであることが分かった。



カチオン化 顔料
 カチオン化剤 顔料 樹脂加工
 カチオン化 顔料 ソーピング
 カチオン化 顔料 ソーピング+樹脂加工
 顔料+樹脂加工(ブランク)

図6 各樹脂加工工程による吸水性の比較



カチオン化 顔料
 カチオン化剤 顔料 樹脂加工
 カチオン化 顔料 ソーピング
 カチオン化 顔料 ソーピング+樹脂加工
 顔料+樹脂加工(ブランク)

図7 各樹脂加工工程による剛軟性の比較

4. 結び

パッド - ドライ方式に適するカチオン化剤を選定し、濃く染まりながら摩擦堅ろう度は従来法と比較して良好な染色加工技術を開発した。この染色性や柔軟性などの物性について研究し、次の結果を得た。

各種カチオン化剤を検討し、パッド - ドライ方式に適するカチオン化剤を選定した。その結果、反応型と比較して吸着型の方が、加工が容易な上、濃く染まることが分かった。吸着型カチオン化剤処理により、未処理に比較して約4倍の顔料を吸尽できることが分かった。

カチオン化、パッド染色した後、樹脂加工を行なった結果、従来の顔料と樹脂を混ぜて用いた方法より堅ろう度が向上し、剛軟性もほぼ変わらなかった。特にアクリル系樹脂よりウレタン系樹脂加工の方が、摩擦堅ろう度向上の効果があった。

繊維断面を観察すると、表面染着であり、一部繊維間に顔料が凝集している箇所が存在することが分かった。樹脂加工前にソ - ピング工程を導入することにより、その後の堅ろう度、吸水性に良好な結果を与えた。

本研究では顔料の染着を評価したが、ビタミン加工やマイナスイオン加工といった今話題の各種機能性薬剤に対しても染着機構は同様であると考えられ、それらの加工への応用が可能である。

文献

- 1) 「繊維産業 地球を救う環境マニュアル」; 繊維社 (1999.7/30)
- 2) 富原: 加工技術, Vol34, No3 217 (1999)
- 3) 大日精化工業(株); 架橋剤技術資料