

顔料による羊毛染色技術に関する研究

—顔料の吸尽染色技術—

森 彬子

要 旨

ウオッシュアウトによる洗い晒し調の特殊染色効果を持つ顔料吸尽染色は、従来から綿に適用されているが、羊毛に適用された例はほとんどない。

そこで、顔料を羊毛の吸尽染色に適用する場合の最適な染色条件を把握するため、その前処理法、顔料吸尽率向上法、染色物の特徴及び染色堅牢度の改善について検討し、次の成果を得た。

(1) 前処理法

羊毛スケール層のエピクチクル損傷とカチオン化（羊毛を＋に帯電させる）前処理を行うことで、これまで表面染着が主体であった顔料を繊維内部にも拡散・浸透を図った。

(2) 吸尽率向上法

水に不溶性の顔料を浴中に溶解させると同時に、極性のない顔料にアニオン性を付与する分散剤を使用することで、＋に帯電した羊毛繊維内部への顔料の吸収がさらに促進され、顔料の吸尽率が向上した。即ち、顔料を染浴中で羊毛用酸性染料と類似の染色挙動にしたことにより、顔料の吸尽率を向上させることができ、均染性も得られた。

(3) 染色物の特徴

防縮性を付与したカチオン化羊毛に顔料吸尽染色を行うことで、ウオッシュアウト性を生かした顔料染色物を試作することができた。

この特徴は、ウールにもかかわらず、家庭での水を使用した洗濯に耐久性があり、かつ、ファッション性があることである。

(4) 染色堅牢度の改善

顔料を羊毛繊維内部に浸透させる前処理法に、吸尽染色後に樹脂で固着加工を行う方法を併用することにより、顔料染色物の欠点であった洗濯堅牢度（変退色）が1～2級から濃色で4級程度の実用レベルまで改善できた。

1 はじめに

顔料を用いて綿ジーンズ調の洗いざらし効果のある繊維製品が、市場で求められるようになってきた。しかし、染色加工では、顔料吸尽率を向上させる課題のほか、時として顔料の繊維表面染着に起因する染色堅牢度不良が製品としてクレーム発生になりかねないことが懸念されている。

ここでは、従来、綿のジーンズ製品に適用されている顔料吸尽染色法を羊毛に応用する場合の適正な染色技術を確立するため、羊毛前処理法、吸尽方法、均染法、固着方法及び染色堅牢度向上等について研究を行った。

2 実施内容

2-1 試験条件

(1) 試料：梳毛糸 2/48

(2) 顔料（市販）

試料の10%又は5%owfで使用

- ・赤=C.I.Pigment Red146（モノアゾ系）
- ・青=C.I.Pigment Blue 15（銅フタロシアニン系）
- ・黄=C.I.Pigment Yellow 14（ジスアゾ系）
- ・黒=C.I.Pigment Black 4（アジン系：アニリンブラックを主体に上記の赤青黄を配合したものを使用）

(3) カチオン化方法

- ・綿用カチオン化剤処理（市販、第4級アンモニウム化合物、3%owf、65℃×15分）
- ・キトサン処理（市販、キトサンを酢酸でPH3.2に調整しながら溶解）
- ・次亜塩素酸ソーダ処理（試薬アンチホルミン0.5%溶液、芒硝10%溶液、25℃×10分、脱塩素処理）＋カチオン性ポリアミド樹脂（市販、1.2%owf、120℃×3分）
- ・蟻酸処理（試薬蟻酸、2%owf、80℃×10分）

(4) 顔料分散剤

- ・アニオン系分散剤（市販、ポリエステル染色用、タモール系、10g/l）
- ・アルキルアリルスルホン酸ソーダ（市販、0.5%owf）

(5) 染色助剤

- ・蟻酸1%owfまたは酢酸2%owf
- ・アニオン系浸透剤0.1%溶液
- ・非イオン系染料溶解剤0.1%溶液

(6) 吸尽染色（温度×時間）

70℃×30分、85℃×30分、100℃×30分（浴比1:50）

(7) 固着処理（ヘーキング*温度×時間）

ポリアクリル酸エステル共重合樹脂（市販、0.3%溶液）

100℃×3分、120℃×3分、130℃×3分

(8) 均染性試験

- ・試料（未処理の梳毛糸）
- ・試験液（顔料10%owf、上記顔料分散剤及び染色助剤）
- ・85℃等温染色×22.5分と45分（浴比1:50）
ただし45分染色では22.5分後に全体の1/2の残りの試験液及び試料を追加する。
- ・染色後、試料を脱水・乾燥して、分光光度計で試料の反射率を測定。
- ・測定値より次式により均染指数（L.I）を求める。

$$L.I = \frac{\Delta(k/s)^2}{\Delta(k/s)^1} \quad \left(\begin{array}{l} \text{ただし} \Delta(k/s)^2 = 22.5 \text{分処理試料} \\ \Delta(k/s)^1 = 45.0 \text{分処理試料} \end{array} \right)$$

(9) 染色堅牢度試験

JIS L 0849（摩擦）

JIS L 0844（洗濯A-2号）

JIS L 0860（ドライクリーニング）

(10) 染色濃度測定法

K/S値（380nm～720nm、各色での反射率の最小値で計算）

L*値（XYZ三刺激値から算出したハントナーの式 $L^* = 116 \sqrt{1 - \frac{X - X_n}{X_n}}$ 、 a^* 、 b^* ）

(11) 強力及び伸度測定法

JIS L 1095 準用

試験器の種類：定速伸長形 つかみ間隔：50cm 引張速度：30cm/min 試験回数：50回

2-2 結果と考察

2-2-1 羊毛繊維表面のカチオン化処理

羊毛繊維に顔料を吸着しやすくするため、試験条件で示したように4つの方法でカチオン化処理を行った。蟻酸処理以外の3つの方法は、主に羊毛繊維の表面を改質させるた

めに行った。綿用カチオン化剤処理のほか次亜塩素酸ソーダにより羊毛スケール層のエピクチクルを損傷させた後、カチオン性ポリアミド樹脂を併用処理した方法では、羊毛への着色も無く風合いも変わらなかった。これに対してキトサン処理は、羊毛の風合いが硬くなった。蟻酸法は、処理温度80℃で羊毛内部のアミノ基を+に帯電させ、カチオン化するために行ったが、着色や風合いの面で問題がなかった。

2-2-2 カチオン化処理と羊毛強力伸度変化

表1に4つのカチオン化処理（綿用カチオン化剤、キトサン、次亜塩素酸ソーダ+カチオン性ポリアミド樹脂、蟻酸）による羊毛の強力伸度変化の結果を示す。未処理原糸の結果と比較すると、強力がキトサン溶液-24%、綿用カチオン化剤処理-23%と低下する結果となった。特に、キトサンと次亜塩素酸ソーダ+カチオン性ポリアミド樹脂併用による処理でも、-22.2%となり、キトサンを用いる方法では強力の低下と同時に、伸度の著しい低下も起こっていることから繊維に脆化が生じていることがわかった。

次亜塩素酸ソーダ+カチオン性ポリアミド樹脂は-4%、蟻酸-0.6%となったが、これ

表1 カチオン化処理と羊毛の強力伸度変化との関係

No	試料名	強力(gf)	伸度(%)
1	未処理梳毛糸 2/48	317.2	29.2
2	綿用カチオン化剤	243.0	17.4
3	キトサン溶液	241.1	15.1
4	次亜塩素酸ソーダ+カチオン性ポリアミド樹脂	305.2	29.4
5	蟻酸	315.4	32.9
6	綿用カチオン化剤 +次亜塩素酸ソーダ+カチオン性ポリアミド樹脂	282.2	28.0
7	キトサン溶液 +次亜塩素酸ソーダ+カチオン性ポリアミド樹脂	246.7	17.4
8	蟻酸 +次亜塩素酸ソーダ+カチオン性ポリアミド樹脂	309.1	32.2

らのカチオン化処理をおこなっても羊毛の強力伸度結果について大きな低下が見られなかった。特に、次亜塩素酸ソーダ処理では羊毛表面のエピクチクル層のみを除去するように、低温、短時間、濃厚芒硝溶液等の条件で行ったので、大きな脆化はなかった。

2-2-3 羊毛に関する顔料吸尽方法

顔料は、酸性染料と違い、スルホン酸基が無いので水溶液中では溶解できない。そのため、顔料どうしは、集合し粒子化するので懸濁する。さらに、顔料自体は、酸性染料のようにpHが酸性状態で+に帯電した羊毛のアミノ基とイオン結合できない。

このため、通常の羊毛染色法で顔料を使用すると繊維内部への拡散と染着が少なく、顔料吸尽率が悪い結果となる。

この課題を改善するため、ここではすでに述べたカチオン化した羊毛に顔料の溶解と同時にアニオン性を与える顔料溶解方法を適用することを検討した。

(1) 顔料の溶解方法

顔料を水溶液中で溶解させるため、始めポリエステル染色での分散染料の使用法に着目し、染料溶解剤（非イオン）とアニオン系分散剤（ここでは、タモール系）の併用で溶解性の向上を試みた。溶解性は、薬剤を顔料溶液中に徐々に添加しながら、懸濁状態から光透過性が良くなる状態を目視で調べた。溶解性は改善されたが、後述するように染色の結果は表面染着が多い結果となった。次に、界面活性剤自体がアニオン性を示すと同時に顔料を溶解させるアルキルアリルスルホン酸ソーダを羊毛の顔料染色に適用したところ、写真2に示すように、溶解性が向上し繊維内部への顔料拡散が多くなる結果となった。顔

料吸尽率で見ると、使用した顔料の種類に関係なく、大体80~90%、カチオン化の方法で違うが、場合によっては90%以上の顔料吸尽率結果が得られた。

(2) カチオン化羊毛と顔料吸尽性

写真1に綿用カチオン化剤で、カチオン化した試料を染色温度85℃、黒顔料で吸尽染色した羊毛繊維の断面写真を示す。この写真からわかるように、顔料は繊維内部に拡散浸透せず主に表面に染着している状態を示している。また、写真2に、次亜塩素酸ソーダ+カチオン性ポリアミド樹脂処理によるカチオン化羊毛を写真1と同様に吸尽染色した結果、断面写真から写真1に比較して、繊維内部の空隙へ筋状に顔料の浸透した部分が見える。このことは、羊毛のスケール層の一番外側の表皮エピクチクルを次亜塩素酸ソーダで損傷させたことによって、顔料の内部浸透・拡散が著しく促進されたことによるものである。

さらに写真2の方法によるカチオン化処理によって、顔料吸尽性が向上するのみではなく、吸尽染色後に行う樹脂固着で、樹脂も繊維内部に浸透することから洗濯堅牢度がかなり向上した。

図1にカチオン化前処理単独での顔料吸尽率を示す。単独では、アルキルアリルスルホン酸ソーダを用いた場合に蟻酸法が最も顔料吸尽率を高め、次にキトサン法、綿用カチオン化剤法、カチオン性ポリアミド樹脂法の順であった。さらに顔料吸尽率を高める方法は、図2に示すようにカチオン性ポリアミド樹脂法と蟻酸法を併用する方法であり、次に綿用カチオン化剤と蟻酸法を併用する方法であった。また、カチオン性ポリアミド樹脂に綿用カチオン化剤の併用は、染めムラの発生（蟻酸使用）が見られたが、蟻酸の有無にかかわ

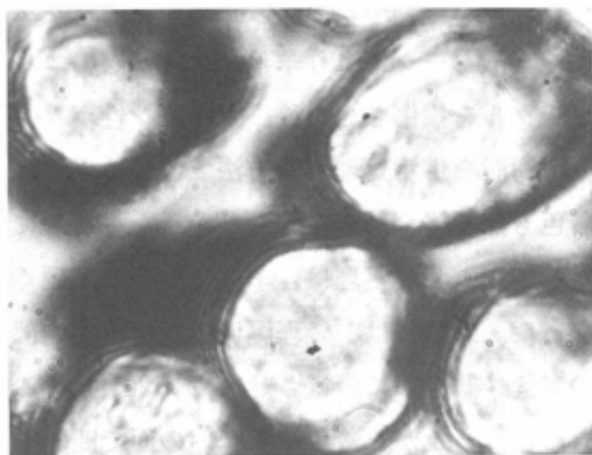


写真1 綿用カチオン化剤処理と顔料の繊維内部拡散状態（染色温度 85℃、Pigment Black 10%×1200倍）

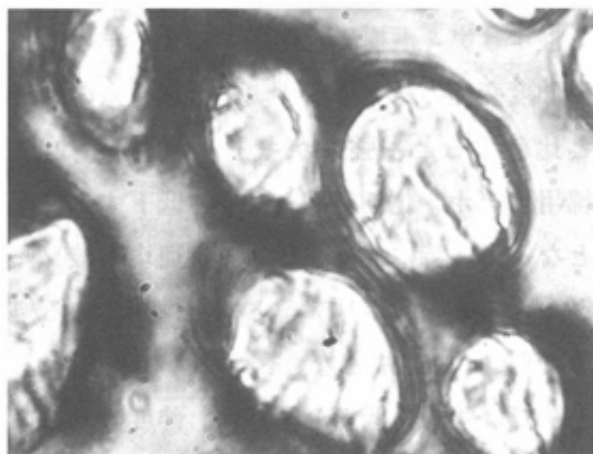


写真2 次亜塩素酸ソーダ+カチオン性ポリアミド樹脂処理と顔料の繊維内部拡散状態（染色温度 85℃、Pigment Black 10%owf ×1200倍）

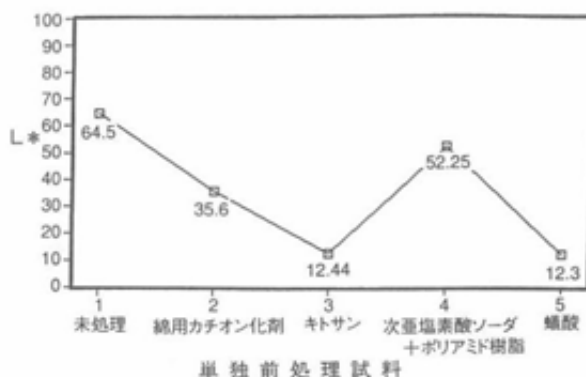


図1 カチオン化前処理（単独）による吸尽性（標準吸尽染色、70℃×30分、Pigment Black 10%o.w.f）

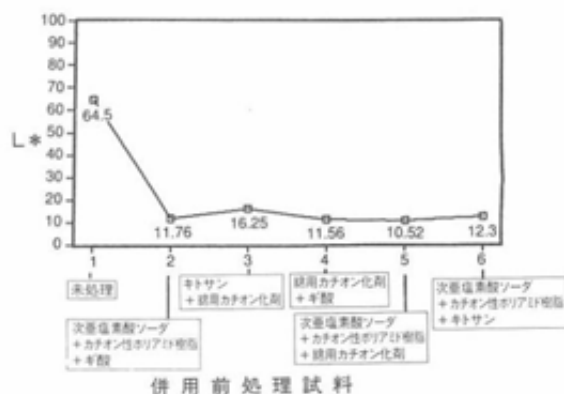


図2 カチオン化前処理（併用）の違いによる顔料吸尽性（染色温度70℃×30分、Pigment Black 10%o.w.f）

らず、染色後の残液が透明となり極めて高い吸尽性を示した。

これらの結果から、羊毛の顔料吸尽性を高めるには、pHを低くしなければならないことと、カチオン化処理による羊毛繊維の表面改質が重要であることが明らかとなった。

(3) 染色助剤と顔料吸尽性

図3に示すように、顔料吸尽性は、蟻酸を使用するとL*値10になり、pHが低いと向上する結果が得られた。さらに、写真2の結果のように、蟻酸とアルキルアリルスルホン酸ソーダを併用すると、L*値が10と顔料吸尽性が高くなるとともに、顔料が繊維内部まで浸透することが明らかとなった。

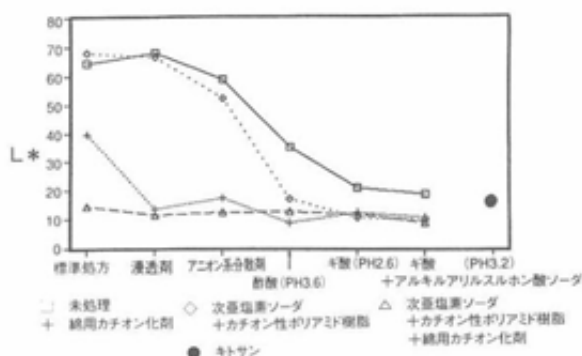


図3 染色助剤の違いによる顔料吸尽性（染色70℃×30分、Pigment Black 10%o.w.f）

(4) 染色温度と顔料吸尽性

未処理羊毛及びカチオン化羊毛に対して、染色温度70～100℃の範囲で顔料吸尽性の違いをK/S値あるいはL*値で比較した。図4～図7に染色温度と顔料吸尽率との関係を示す。図の結果から、前処理条件によって吸尽性に差があるが、温度が高くなっても吸尽率に変化が見られないことが分かる。すなわち、吸尽率は染色温度に大きく依存しなかった。

これらの結果から、羊毛をカチオン化すれば70℃の低温でも100℃と同等の吸尽染色ができることがわかった。

しかし、これだけでは、顔料が表面付着しているだけか繊維内部まで染料が浸透拡散しているかは、染色後の繊維断面を観察するまでは分からなかった。前に述べたように染色後の繊維断面の顔料拡散状態では、写真1～2

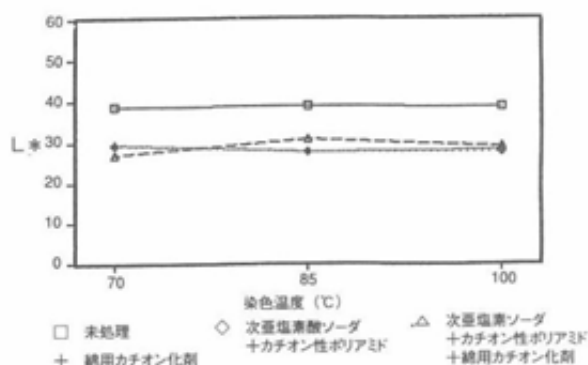


図4 染色温度の違いによる顔料吸尽性 Wool (Formic Acid + Leveling pH2.6) Pigment Blue 10%o.w.f.

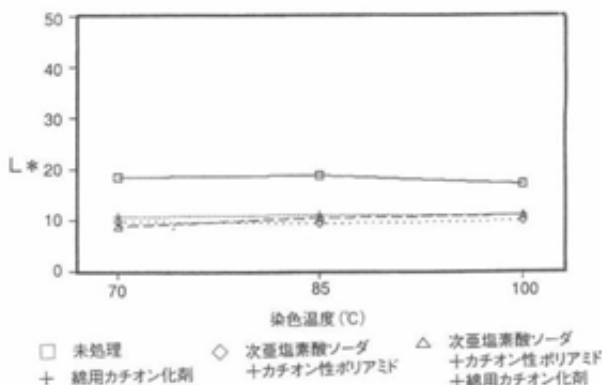


図5 染色温度の違いによる顔料吸尽性 Wool (Formic Acid + Leveling pH2.6) Pigment Black 10%owf.

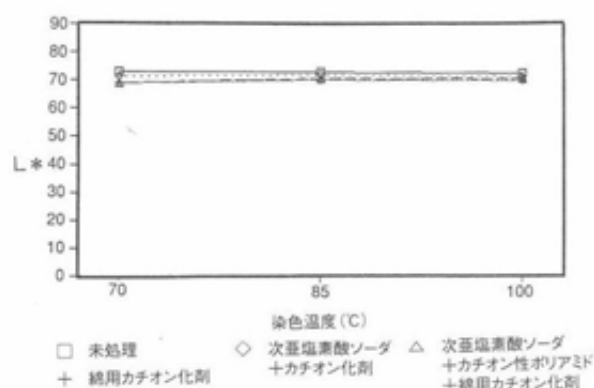


図6 染色温度の違いによる顔料吸尽性
Wool (Formic Acid+Leveling pH2.6)
Pigment Yellow 10% owf.

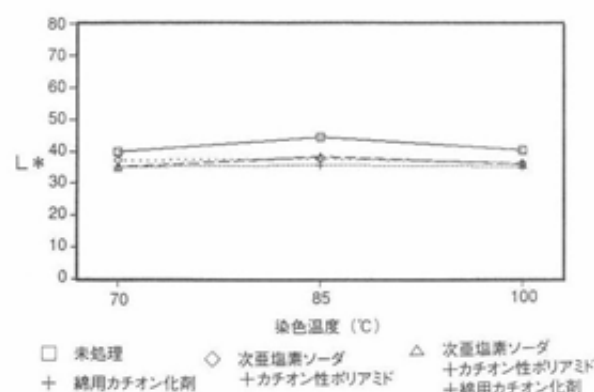


図7 染色温度の違いによる顔料吸尽性
Wool (Formic Acid+Leveling pH2.6)
Pigment Red 10% owf.

に示すようにスケール層のエピクチクルを損傷させた前処理が顔料浸透性を良くした。未処理羊毛では、顔料はほとんど表面付着が主体となっていることも分かった。

(5) 均染化方法

吸尽染色による均染性を評価するため、均染結果を均染指数で求めた。均染指数は、85℃等温染色で22.5分後と、その2倍の45分後の染色濃度 (K/S値) の比をとったものである。従って、均染指数の意味は、最大値1で22.5分染色の結果と45分染色の濃度差が少ないほど均染性が良いことを意味している。

顔料は、極性が無く、かつそのため水溶液中で集合化するため、表面染着しやすく吸尽性が悪いことのほか、均染性にも問題がある。

均染性を向上させるため、アルキルアリルスルホン酸ソーダを使用することで、水への溶解性が促進でき、良好な均染性が得られたことを均染化指数で評価した。その結果を表2に示す。表2の結果より、アルキルアリルスルホン酸ソーダのほうの方が1に近い値となり、通常よく使用するポリエステル用分散剤よりも数値が大きく、均染性が優れていることが分かった。また、このことは、目視でも分かり、顔料の溶液にアルキルアリルスルホン酸ソーダを0.5%以上添加したときに、コロイド状の懸濁状態から、透明な溶解状態に液が変化することでも確認できた。

表2 分散剤の違いによる均染性評価

顔料	最大吸収波長 (nm)	アルキルアリルスルホン酸ソーダの均染指数	アニオン系分散剤の均染指数
赤	580	0.90	0.65
青	650	0.80	0.61
黄	410	0.68	0.43
黒	720	0.87	0.72

(6) 顔料固着方法

羊毛繊維内部に染着した顔料でも、染着後には、極性が無いので、離脱しやすく染色堅牢度の点で問題がある。これを改善するために、羊毛表面から樹脂皮膜し、顔料の脱色を低減化する方法を検討した。

ベーキング温度が高い程、樹脂固着性は良くなる。羊毛黄変や風合いの面から、樹脂濃度0.3%溶液、100℃よりも130℃×3分処理のほうが洗濯堅牢度で良い結果となった。

(7) 顔料染色物のウォッシュアウト性及び染色堅牢度の検討

ウォッシュアウト性及び堅牢度を4種類の試料 (R1: 未処理梳毛糸、R2: 綿用カチオン化剤処理、S1: 次亜塩素酸ソーダ+カチオン性ポリアミド樹脂処理、S2: 次亜塩素酸ソ

ーダ+カチオン性ポリアミド樹脂処理+綿用カチオン化剤処理)を用いて、染色堅牢度を評価した。

その結果を表3～5に示す。試験の結果から、いずれの処理方法でも、乾・湿摩擦堅牢度(汚染)及びドライクリーニング堅牢度(変退色)の一部は、1～2級と極端に悪い結果を示したが、洗濯堅牢度の汚染については樹脂固着処理を行うと、樹脂固着しないものに比べて1～2級から4級程度に改善できた。また、エピクチクル層を除去しカチオン化した羊毛の顔料染色は、外観の低下も少なく、洗濯堅

牢度の変退色について4級以上で最も良い染色堅牢度結果となった。

これらの結果から、樹脂固着した羊毛の顔料染色物は、パークレン溶剤によるドライクリーニングよりも逆に水を用いた洗濯に耐久性があると言える。

すなわち、羊毛の顔料吸尽染色に関する繊維加工法は、防縮性を付与したカチオン化羊毛に、顔料を浴中で溶解させると同時に繊維内部に十分浸透させる染色法と樹脂固着の組み合わせが最適な吸尽染色加工法と考えられる。

表3 顔料吸尽染色物の乾摩擦・湿摩擦堅牢度試験結果

色	処理法	濃度 owf	乾摩擦堅牢度		湿摩擦堅牢度	
			樹脂固着なし	樹脂固着有り	樹脂固着なし	樹脂固着有り
赤	R1	5%	2	2	1～2	1～2
		10%	1	2～3	1	2
	R2	5%	2	2	1～2	1～2
		10%	1	2～3	1～2	2
	S1	5%	2	2	1～2	1～2
		10%	1～2	2～3	1～2	2
	S2	5%	2	2	1～2	1～2
		10%	1～2	2～3	1～2	2
青	R1	5%	2	2～3	1	1～2
		10%	1～2	2～3	1	1
	R2	5%	2	2～3	1	1～2
		10%	1～2	2～3	1	1
	S1	5%	2～3	3	1～2	2
		10%	2	3	1～2	2
	S2	5%	2～3	3	1～2	2
		10%	2	3	1～2	2
黒	R1	5%	1	1	1	1
		10%	1	1～2	1	1
	R2	5%	1	1	1	1
		10%	1	1～2	1	1
	S1	5%	1～2	2	1	1
		10%	1～2	2	1	1
	S2	5%	1～2	2	1	1～2
		10%	1～2	2	1	1～2

注) 処理法 R1: 未処理梳毛糸
R2: 綿用カチオン化剤処理
S1: 次亜塩素酸ソーダ+カチオン性ポリアミド
S2: 次亜塩素酸ソーダ+カチオン性ポリアミド+綿用カチオン化剤

表4 顔料吸尽染色物のドライクリーニング染色堅牢度試験結果

色	処理法	濃度 owf	樹脂固着なし			樹脂固着有り		
			変退色	汚 染		変退色	汚 染	
				毛	綿		毛	綿
赤	R1	5%	1	4	3~4	1	5	4~5
		10%	1~2	3	2~3	3	4~5	3
	R2	5%	1	4	3~4	1	5	3~4
		10%	1~2	3~4	2~3	2~3	4~5	3
	S1	5%	1	4~5	4	1	4~5	4~5
		10%	1~2	4	3~4	2~3	4~5	3~4
	S2	5%	1	4~5	4	1	5	4~5
		10%	2~3	4	3~4	2	4~5	3~4
青	R1	5%	1	4	3	1~2	3~4	3
		10%	1~2	3	2~3	3	3~4	2~3
	R2	5%	2	4	2	3	4~5	2~3
		10%	2	3	2~3	3~4	3~4	3
	S1	5%	1~2	4	3	2	4~5	3
		10%	2	3	2~3	2~3	3~4	3
	S2	5%	3	4	2	4~5	4	3
		10%	2~3	3	2~3	3	3~4	3
黒	R1	5%	3	2~3	2	3	3	2
		10%	3	2~3	2	3	2~3	2
	R2	5%	3~4	3~4	1	4	3~4	1~2
		10%	3~4	3	1~2	3~4	2~3	2
	S1	5%	4	3	1	4	3~4	1~2
		10%	4	2	1~2	4	2~3	1~2
	S2	5%	4~5	2~3	1~2	4~5	3~4	1~2
		10%	4~5	2	1~2	4	3	2

注) 処理法 R1: 未処理梳毛糸
R2: 綿用カチオン化剤処理
S1: 次亜塩素酸ソーダ+カチオン性ポリアミド
S2: 次亜塩素酸ソーダ+カチオン性ポリアミド+綿用カチオン化剤

3.まとめ

顔料の主な長所は、繊維の種類に対する選択性がないこと、顔料の色がそのまま繊維上に再現でき、色あわせや後処理工程が簡単であることのほか、各種の染料（直接・酸性・塩基性・建染・分散・反応性など）と併用できるので、染料だけでは表現できない独特の色調を表現できる点にある。一方、顔料の短所は、表面染着が主となるので濃色加工では、染料に比較して染色堅牢度、特に耐摩擦性が弱いことや、変退色が著しいことなどである。

この課題を解決するため、この研究では、羊毛への顔料吸尽染色の最適な染色条件を明らかにした。この研究結果から、顔料の特徴

である、ウォッシュアウト性を生かした用途開発の可能性について、羊毛顔料染色物の特徴を把握することができた。すなわち、摩擦加工によってこれらの製品化は可能である。

また、製品は、パークレン溶剤によるドライクリーニングよりも水洗いのほうが良いので、防縮性を付与したカチオン化羊毛が良いと考えられる。さらに、羊毛をカチオン化することにより、70℃の低温でも顔料の染着速度が速いので、100℃染色の染料と比較して短時間で吸尽染色できるため、将来に期待がもてる染色法でもある。

本研究を進めるに当たり、ご助言及び試料

表5 顔料吸尽染色物の洗濯堅牢度試験結果 (A-2法)

色	処理法	濃度 owf	樹脂固着なし			樹脂固着有り		
			変退色 (級)	汚 染 (級)		変退色 (級)	汚 染 (級)	
				毛	綿		毛	綿
赤	R1	5%	1	3	2~3	3	3	4
		10%	2~3	3	2~3	3~4	3	4
	R2	5%	1~2	3	2~3	3	3~4	4
		10%	3	3	2~3	4	3~4	4
	S1	5%	1	3~4	3	4	4~5	4~5
		10%	2	3~4	3	4	4~5	4~5
	S2	5%	1~2	3~4	3	4	5	4~5
		10%	2	3~4	3	4	4~5	4~5
青	R1	5%	1~2	3	2~3	2~3	4	3
		10%	1~2	3	2~3	3~4	4	3
	R2	5%	1~2	3	2~3	3~4	4~5	4
		10%	1~2	3	2~3	4	4~5	4
	S1	5%	2~3	3~4	3	4	4~5	4~5
		10%	2	3~4	3	4	4~5	4~5
	S2	5%	3~4	3~4	3	4~5	5	4~5
		10%	2	3~4	3	4	4~5	4~5
黒	R1	5%	1~2	3	2~3	2~3	3~4	3~4
		10%	1~2	3	2~3	4	3~4	3~4
	R2	5%	1~2	3	2~3	3~4	4	3~4
		10%	1~2	3	2~3	4	4	3~4
	S1	5%	2~3	3~4	3	4	4~5	4~5
		10%	2~3	3~4	3	4	4~5	4~5
	S2	5%	2~3	3~4	3	4~5	4~5	4~5
		10%	2~3	3~4	3	4	4~5	4~5

注) 処理法 R1: 未処理梳毛糸

R2: 綿用カチオン化剤処理

S1: 次亜塩素酸ソーダ+カチオン性ポリアミド

S2: 次亜塩素酸ソーダ+カチオン性ポリアミド+綿用カチオン化剤

の提供を賜りました関係各位のご好意に感謝
の意を表する。

参考文献

- 1) 住友化学：技術資料 綿のカチオン改質
と染色及び捺染
- 2) 一方社油脂工業：技術資料 繊維の顔料
染色について
- 3) 大日本インキ化学工業株式会社：技術資料