

新しい羊毛防縮加工技術に関する研究 —非塩素系薬剤による防縮加工技術—

浅井弘義、広瀬繁樹

要旨

現在羊毛の防縮加工に最も多く使用されている塩素系防縮加工剤は、羊毛から塩素化蛋白質が廃液中に排出され、AOX（吸収性有機ハロゲン）と言われる物質が生成されるため、環境に悪影響を与える要因となっている。そこで、AOXが発生しない非塩素系薬剤による羊毛の防縮加工について検討し、次の成果を得た。

- ア. 非塩素酸化剤としてモノ過硫酸塩、モノペルオキシフタル酸が高い防縮効果のあることが分かった。
- イ. ヒドロキシプロピルフォスフィンの非塩素還元剤＋酵素同浴処理は酵素の利用効果が最も著しく、短時間加工が可能なが分かった。
- ウ. タングステン酸ナトリウム＋過酸化水素による酸化処理時間は最も短く、羊毛防縮加工に利用可能なことが分かった。
- エ. 防縮性能の耐久性については、樹脂の選択が重要で、ウレタン系の樹脂が最も耐久性のあることが分かった。

1. はじめに

最近のヨーロッパを中心にした環境に対する考え方をみると、製品を製造、加工及び廃棄する過程における環境への影響をより小さなものにしようとするISO14000シリーズに代表される規制が現実のものとなってきている。

羊毛は優れた衣料用の繊維であるが、洗濯等の水系処理により、フェルト収縮するため、一般的にドライクリーニングされる。一方、ドライクリーニングに使用される溶剤も環境問題から制約を受けるので、将来、衣料品は水洗いできることが必要条件となると予想される。羊毛の収縮を防止し、水洗いできる製品の開発は長年羊毛の加工技術の中心として多方面で検討され、一部は製品化されている。しかし、現在羊毛の防縮加工に最も多く使用されている塩素系防縮加工剤は、羊毛から塩素化蛋白質が廃液中に排出され、AOX（吸収性有機ハロゲン）と言われる物質が生成されるため、公害問題が生じる要因となることが分かっている。

このため、AOXが発生しない非塩素系薬剤による羊毛の防縮加工技術が期待されている。そこで、非塩素の薬剤で羊毛の防縮加工に効果があるものを選定し、その加工方法について検討した。

2. 試験方法

2-1 試料

試料：メリヤス用梳毛糸2/48及びこの糸で編んだ丸編メリヤス（FAK筒編機、カバーファクター0.41）

2-2 防縮加工剤等

主に使用した防縮加工剤

- ①DCCA (ハイライト60G：日産化学)
 - ②モノ過硫酸塩：(A：パソラン2448 (BASF) 及びB：Lanaperm VPO Powder (クラリアント) の二種類で、文章中ではA及びBと記す)
 - ③モノペルオキシフタル酸
 - ④ヒドロキシプロピルホスフィン (ビルゴン PP-40：小泉化学)
 - ⑤金属塩類
 - タングステン酸ナトリウム＋過酸化水素
 - 酢酸ニッケル＋過酸化水素
 - 硝酸亜鉛＋過酸化水素
 - 硝酸ニッケル＋過酸化水素
 - 主に使用した樹脂
 - ①Basolan MW (アミノポリシロキサン：BASF)
 - ②Lanaperm VPA Liquid (アミノ変性ポリシロキサン：クラリアント)
 - ③Basolan SW (ポリエーテル：イソプロピルアルコール溶解ポリマー：BASF)
 - ④Synthappret BAP (ウレタン：Bayer)
 - ⑤Hercosett 57 (ポリアミドエピクロロヒドリン：ディクハークュレス)
- その他の使用薬剤：亜硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム等全て試薬特級
- 薬品処理の使用機械：全てミニカラー染色試験機を使用

2-3 評価方法

緩和収縮率、フェルト収縮率：IWS試験法

TM-31ウェスケータ法

面積収縮率：タテのフェルト収縮率＋ヨコのフェルト収縮率－タテのフェルト収縮率×ヨコのフェルト収縮率／100の式より求めた。

強伸度：JIS-1095

吸水速度：JIS-1096 C法 (沈降法) (浸透剤

(レオポール0-2) 0.1%溶液での試験)

白度、黄変指数の評価：分光光度計 (倉敷紡績製カラー7) で測色し、白度及び黄変指数を次式により求めた。

$$\text{白度}(\%) = 100 - ((100 - L^*)^2 - (a^{*2} + b^{*2}))^{1/2}$$

$$\text{黄変指数} = \frac{R_{650} - R_{425}}{R_{550}} \times 100$$

(Rは各添字波長の反射率)

染色性；反応染料：Lanasol Blue 3G 1%

酢酸1%、酢酸アンモニウム5%、芒硝10%、アルバガールB1%、浴比1：100

温度60℃、染色時間30分後の染料吸尽率で示した。

3 結果と考察

3-1 各薬剤による防縮加工の検討

羊毛の防縮加工は塩素化／ハーコセットによるトップ連続処理法及び織物で行うSirolan BAP (重亜硫酸ナトリウム付加ウレタン樹脂) バッド／キューア加工法が現在の主流で、前者の加工量が圧倒的に多い。

塩素系薬剤を使用することによりAOXが排出されるため、これに代わる薬剤としてモノ過硫酸塩、過マンガン酸塩、過酢酸、過硫酸、過酸化水素等が提案されている。

ここではモノ過硫酸塩や還元剤及び金属塩等について検討した。

3-2 化学的前処理の防縮効果

羊毛のスケールを軟化させる方法として水酸化ナトリウムで前処理し、その後酸化又は還元等で処理した。その防縮効果を検討したが一例としてモノ過硫酸塩 (A) で処理した結果を表1に示す。

表1 水酸化ナトリウム前処理＋
モノ過硫酸塩による防縮加工

水酸化 ナトリウム	モノ過硫酸 塩 (A) %	亜硫酸 ナトリウム %	MW%	フェルト収縮% 5A 1回		フェルト収縮% 5A 2回		強力 gf	伸度 %
				タテ	ヨコ	タテ	ヨコ		
ブランク	—	—	—	25.9	23.2	38.4	33.0	292	21.7
0.05N	6	—	—	2.0	2.0	3.3	1.0	234	16.2
0.1N	6	—	—	4.0	-3.0	6.4	0	242	19.2
0.25N	6	—	4	7.5	3.0	22.6	10.9	248	19.0
0.05N	6	5	—	1.0	-1.0	2.7	1.0	247	18.7
0.1N	6	5	—	0	0	2.0	0.1	236	16.7
0.25N	6	5	—	3.7	3.0	16.5	9.9	227	18.7

*水酸化ナトリウム 25℃、15分、浴比1:20 処理後中和、水洗
モノ過硫酸塩 30分処理

また表2に金属塩（酢酸ニッケル、硝酸亜鉛、硝酸ニッケル）を吸着させ過酸化水素で酸化処理した結果を示すが、期待した防縮効果は発見できなかった。いずれにしても前処理は羊毛の損傷を増幅させ、防縮性能を向上させないようである。

表2 金属塩処理＋過酸化水素処理による防縮効果

試料	金属塩処理 (0.1モル)	過酸化水素 (34%)	緩和収縮% 7A 1回		フェルト収縮% 7A 1回	
			タテ	ヨコ	タテ	ヨコ
1	生地		20.0	+4.0	32.7	28.8
2	酢酸ニッケル 0.1M (CH ₃ COOH)2Ni 4H ₂ O	100cc/L 50℃、30分	9.3	0	30.1	30.0
3	硝酸亜鉛 0.1M Zn (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		5.0	1.0	31.9	30.0
4	硝酸ニッケル 0.1M Ni (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		7.3	0	32.5	25.0

*金属塩処理はpH4.5、50℃、30分、浴比1:20

3-3 酸化剤、還元剤等単独による防縮効果

表3にモノ過硫酸塩 (B)、表4にモノペルオキシフタル酸、表5にヒドロキシプロピルフォスフィン及び表6に亜硫酸ナトリウムのみで処理した試料のフェルト収縮、強伸度等を測定した結果を表す。いずれも単独処理では薬剤の使用量を多くしても洗濯による収縮を防止する能力がきわめて小さいことを示し

ている。表6に示すように樹脂の種類にもよるが亜硫酸ナトリウムのみでの処理でも樹脂加工することにより、防縮加工できることを示している。

表3 モノ過硫酸塩 (B) による防縮効果

モノ 過硫酸 塩 %	フェルト収縮% 5A 1回		白度 %	黄変 指数	吸水性 (秒)	染色性 吸尽率 (%)	強伸度	
	タテ	ヨコ					強力gf	伸度%
生地	31.8	25.5	77.2	42.0	5.6	19.9	283	18.2
4	27.7	20.0	79.1	40.3	6.4	20.1	265	21.2
6	28.7	21.4	78.9	39.2	5.3	21.8	269	20.2
8	28.4	22.2	79.4	38.8	5.2	26.1	263	19.7
10	28.6	22.2	79.2	38.5	5.4	29.5	265	17.2

*モノ過硫酸塩 45分処理

表4 モノペルオキシフタル酸における薬剤使用量と
防縮効果

モノペ ルオキ シフタ ル酸%	フェルト収縮% 5A 1回		白度 %	黄変 指数	吸水性 (秒)	染色性 吸尽率 (%)	強伸度	
	タテ	ヨコ					強力gf	伸度%
生地	31.8	25.5	77.2	42.0	5.6	19.6	283	18.2
2	32.3	23.2	79.5	37.6	5.6	40.1	274	18.4
4	29.0	25.4	79.6	38.2	6.0	44.0	287	18.3
6	30.1	23.3	80.0	37.5	6.6	46.8	283	19.2
8	29.8	19.2	81.1	35.1	7.0	50.3	277	19.0

*モノペルオキシフタル酸処理時間 45分

表5 ヒドロキシプロピルフォスフィン処理による防縮効果

ヒドロキシ プロピル フォス フィン %	フェルト収縮% 5A 1回		白度 %	吸水性 (秒)	染色性 吸尽率 (%)	強伸度	
	タテ	ヨコ				強力gf	伸度%
生地	31.8	25.5	77.2	5.6	19.6	283	18.2
3	23.1	7.2	76.9	5.9	64.6	285	20.2
6	14.4	-3.0	76.7	4.8	63.9	275	15.2
9	13.4	-1.5	76.8	4.5	64.1	255	14.2
12	15.2	-2.5	76.1	3.3	66.2	245	13.7

表6 亜硫酸ナトリウムによる防縮効果

樹脂 %	フェルト収縮% 5A 1回		吸水性 (秒)	染色性 吸尽率 (%)	強伸度	
	タテ	ヨコ			強力gf	伸度%
—	31.8	25.5	5.6	19.6	283	18.2
—	33.7	20.4	5.7	6.3	265	17.2
MW 6	16.0	10.2	104.7	11.9	263	15.0
BAP 4	2.0	1.1	21.6	8.7	295	18.0
SW 4	30.0	15.6	23.9	17.2	269	16.2

*亜硫酸ナトリウム5%、50℃、30分処理

白度は酸化剤処理によって漂白されて白くなる。それに伴って黄変指数は小さくなる。還元剤は酸化剤ほどの漂白作用がなく、白度、黄変指数はあまり変化しない。吸水性は基試料と殆ど変化しないが、ヒドロキシプロピルフォスフィン処理濃度に比例して吸水速度は速くなる。染色性は処理濃度に伴って高くなるが、特にモノペルオキシフタル酸、ヒドロキシプロピルフォスフィンの染料吸尽率は高い。モノペルオキシフタル酸処理はpH3と低いため、水洗後でも羊毛内部のpHが低いために染料吸尽が高くなる。ヒドロキシプロピルフォスフィンによる染料吸尽率の上昇はpHによるものではなく、羊毛の改質によると推測される。

強伸度は処理濃度が高くなるにつれて強力、伸度とも低下する傾向を示すが、モノ過硫酸塩等は必ずしも比例関係を示さない。

3-4 酸化+還元+樹脂加工による防縮加工

ア、モノ過硫酸塩による羊毛の防縮加工

モノ過硫酸塩による防縮加工方法は次のとおり実施した。

①脱気浸透剤 1%OWF

25℃（室温）、10分

②モノ過硫酸塩 4～8%

5～27℃、30～45分

ギ酸または酢酸でpH3.5に調整（BはpH4に調整）

③亜硫酸ナトリウム 5%程度

炭酸ナトリウム pH8～9に調整
温度50℃、30分

④樹脂処理

A剤

酢酸でpH5に調整

樹脂 X%

40℃で30分処理

110℃で乾燥

B剤

pHを6.0に調整（酢酸：酢酸ナトリウム＝1：16）

樹脂 X%

40℃で30分処理

110℃で乾燥

浴比は全て1：20

モノ過硫酸塩（A）の処理時間（温度25℃、pH3.5）に伴って分解する過程を図1に示す。

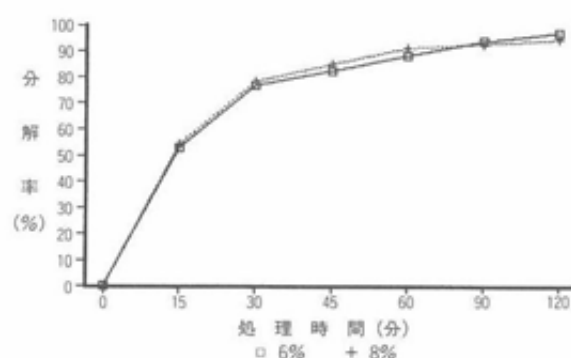


図1 モノ過硫酸塩（A）の処理時間と分解率

この図からモノ過硫酸塩は初めの15分間で半数以上が分解し、30～45分で分解率が80%以上となる。

図2に処理時間と洗濯による面積収縮率の変化を示した。

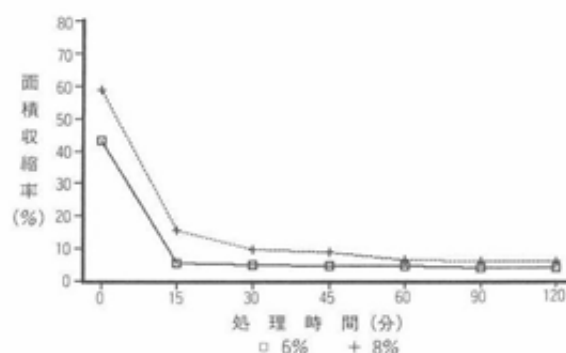


図2 モノ過硫酸塩（A）の処理時間と面積収縮率

洗濯1回では処理時間によって面積収縮率に変化は無いが、2回目の洗濯で差が生

じ、処理時間が長い程面積収縮率は小さくなる。しかし、加工時間、コスト等を勘案すると、処理時間は30～60分が妥当な処理時間と考えられる。2図は還元（亜硫酸ナトリウム）、樹脂加工（MW）した試料を洗濯し、その時の面積収縮率を示した。

面積収縮率はモノ過硫酸塩の処理時間が長いほど低下する。モノ過硫酸塩の作用が最も強いのは最初の15分で、60分を過ぎればその効果は非常に小さい。このことから、処理時間は30～60分の範囲が最も効果的と言える。

表7はモノ過硫酸塩（B）の使用量及び還元剤使用量における防縮効果について試験した結果である。

モノ過硫酸塩単独に比べ、フェルト収縮率は小さくなる。モノ過硫酸塩6%、亜硫酸ナトリウム5%で十分防縮効果が認められるが、還元剤の処理濃度と防縮効果の関係は明確ではない。強伸度は酸化＋還元処理により、未処理に比べ20%程度低下する。染色性は損傷が大きくなるにもかかわらず低下した。

表7 モノ過硫酸塩（B）における薬剤使用量と防縮効果（樹脂加工なし）

モノ過硫酸塩 %	亜硫酸 ナトリウム %	フェルト収縮% 5A 1回		吸水性 (秒)	染色性 吸尽率 (%)	強伸度	
		タテ	ヨコ			強力gf	伸度%
4	5	11.2	0	6.5	14.7	247	14.4
6	5	8.6	-1.0	5.5	14.2	249	15.7
8	5	5.1	-1.0	6.0	14.1	237	14.2
10	5	6.0	1.5	6.6	14.7	239	14.7
6	2.5	16.9	8.0	6.8	12.8	249	17.7
6	5	8.6	-1.0	5.5	14.2	249	15.7
6	7.5	6.3	2.0	7.1	15.5	251	16.2
6	10	7.1	0	6.4	14.1	253	15.2

*モノ過硫酸塩（B）処理時間 45分

図3にモノ過硫酸塩による防縮加工の加工工程と面積収縮率の変化を示した。

この図から酸化＋還元処理のみでは満足できる防縮性能が得られない。最終的に樹脂加工が不可欠であることを示している。

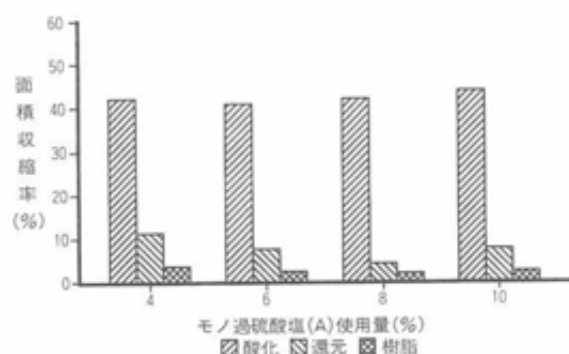


図3 モノ過硫酸塩（A）における処理工程と面積収縮率の変化

表8に樹脂量を変えたときの結果を示した。使用量が多いほどフェルト収縮率は良くなる傾向にある。しかし、風合、加工コスト及び耐久性等を考慮した適切な使用量とする必要がある。

表8 モノ過硫酸塩（B）における樹脂量と防縮性

モノ過硫酸塩 (B) %	亜硫酸 ナトリウム %	VPA %	フェルト収縮% 5A 2回		強力 gf	伸度 %
			タテ	ヨコ		
ブランク			38.4	33.0	292	21.7
6	5	6	6.0	4.0	236	14.2
6	5	8	0	3.0	244	14.2
6	5	10	2.0	1.9	248	13.2
6	5	12	0.7	1.0	240	12.7

*モノ過硫酸塩（B）処理時間 45分

表9にモノ過硫酸塩（A）及び表10にモノ過硫酸塩（B）処理糸で編んだニットの試験結果、図4、図5に洗濯を10回行ったときの面積収縮率の変化を示す。

表9の防縮と表記した試料はクロイ＋ハーコセット処理した市販の糸（梳毛メリヤス糸2/48）を評価した結果である。

表9 モノ過硫酸塩 (A) 処理系の防縮及び諸物性

番号	酸化 %	還元 %	樹脂 MW %	フェルト収縮% 5A 1回		フェルト収縮% 5A 5回		フェルト収縮% 5A 10回		白度	黄変 指数	吸水性 (秒)	染色性 吸尽率 (秒)	強伸度	
				タテ	ヨコ	タテ	ヨコ	タテ	ヨコ					強度gf	伸度%
生地				31.8	25.5	47.5	35.7	48.6	38.8	77.2	42.0	5.6	19.6	283	18.2
防縮				0.8	-2.0	-0.8	1.0	0.3	3.0	76.9	45.7	8.5	56.4	265	15.2
S-1	6	5	4	3.1	2.0	30.2	25.3	45.3	34.3	77.0	40.6	57	10.2	229	13.7
S-2	6	5	6	1.3	3.0	20.2	17.8	39.6	32.6	76.5	41.2	86	10.9	225	12.0
S-3	6	5	8	2.1	3.0	14.1	14.9	36.1	27.7	76.1	41.4	79	12.8	247	12.8
S-4	8	6	4	4.1	2.0	15.7	12.0	35.6	25.0	77.0	41.1	64	12.4	255	13.0
S-5	8	6	6	1.3	2.5	8.6	7.0	23.2	21.0	76.6	40.4	71	12.9	249	12.2
S-6	8	6	8	1.3	3.4	5.5	6.4	12.9	14.3	76.0	42.0	64	13.7	225	11.0

*モノ過硫酸塩 (A) 処理時間 45分

表10 モノ過硫酸塩 (B) 処理系の防縮性及び諸物性

番号	酸化 %	還元 %	樹脂 VPA %	フェルト収縮% 5A 1回		フェルト収縮% 5A 5回		フェルト収縮% 5A 10回		白度	黄変 指数	吸水性 (秒)	染色性 吸尽率 (秒)	強伸度	
				タテ	ヨコ	タテ	ヨコ	タテ	ヨコ					強度gf	伸度%
M-1	6	5	10	0.3	4.4	3.4	5.4	9.2	9.4	77.6	40.7	155	12.2	221	12.7
M-2	6	5	12	1.6	0.5	4.1	5.5	10.4	8.5	77.6	40.8	203	11.8	223	12.2
M-3+	6	5	10	1.8	2.5	5.0	8.5	14.0	16.2	78.4	38.0	212	15.5	157	7.7
M-4+	6	5	12	0	3.4	1.6	7.4	7.9	14.3	78.4	38.9	195	15.9	159	7.2
M-5	8	6	10	1.8	1.0	2.9	4.0	5.0	5.1	77.2	39.1	300	14.6	201	10.2
M-6	8	6	12	1.1	0	1.1	4.1	4.8	6.0	77.3	40.5	280	14.7	207	9.7

*モノ過硫酸塩 (A) 処理時間 45分

+記号は酸素WOを還元処理液に4%添加して使用

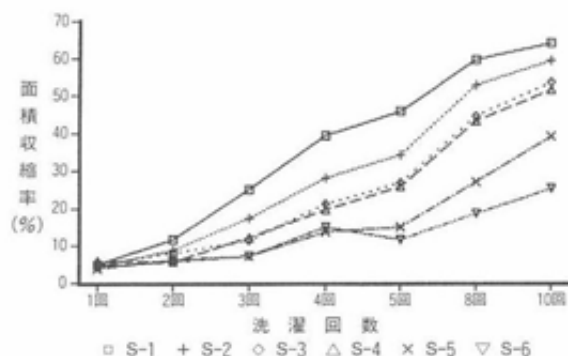


図4 モノ過硫酸塩 (A) による防縮ニットの洗濯による面積収縮率の変化

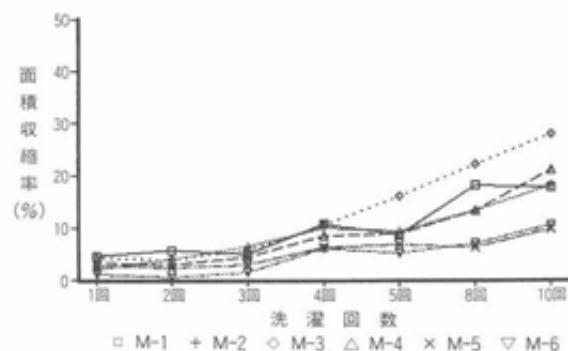


図5 モノ過硫酸塩 (B) による防縮ニットの洗濯による面積収縮率の変化

IWSのニット製品の防縮基準は製品用途によって異なるが、最も厳しい基準は5Aを5回洗濯したときの面積収縮率が8%以内と規定している。表9、10からこの基準を満たすものはM-5およびM-6である。

モノ過硫酸塩（A）とモノ過硫酸塩（B）の違いは基本的に樹脂加工の処方異なり、BはAと同じシリコン樹脂であるが触媒を用いてウールとの架橋を強化している違いがある。AとBで加工したものの吸水性の値から、羊毛を被膜する樹脂の性質がかなり異なることを示している。

イ、モノベルオキシフタル酸による防縮加工

モノベルオキシフタル酸は次のように反応させて作り、加工方法は下記に示す処方処処理した。

リン酸水素ナトリウム 0.81Mol
(115g) / 1000ccに溶解し過酸化水素

(35%) 90cc、101.2 g、約30%過剰を添加し、25℃でしばらく攪拌する。次いで無水フタル酸0.81Mol（120g）を添加し約1時間攪拌して溶解する。反応率は約80%、低温で保管する。

モノベルオキシフタル酸の分子量は182.13（C₈H₆O₅）である。

加工方法

①酸化処理

モノベルオキシフタル酸 X%

pH3.0 25-28℃

30~60分処理

還元及び樹脂加工はモノ過硫酸塩（A）に同じ。

表11にモノベルオキシフタル酸の薬剤使用量とその効果、処理時間の関係を表12に示し、表13に洗濯を10回行ったときのフェルト収縮率及び物性を示す。図6に洗濯を10回行ったときの面積収縮率の変化を示す。

表11 モノベルオキシフタル酸における薬剤使用量と防縮効果

モノベル オキシ フタル 酸%	亜硫酸 ナトリ ウム %	フェルト収縮% 5A 1回		白度 %	黄変 指数	吸水性 (秒)	染色性 吸尽率 (%)	強伸度	
		タテ	ヨコ					強力gf	伸度%
2	5	29.2	13.7	80.2	36.6	7.7	16.5	269	18.2
4	5	21.4	5.5	80.5	36.2	8.0	16.4	273	18.8
6	5	13.1	0.5	81.1	35.0	7.5	19.5	255	16.5
8	5	9.0	-0.5	81.7	32.8	9.2	22.4	261	19.2
6	2.5	26.0	13.0	80.1	35.9	9.0	13.6	261	17.7
6	5	13.1	0.5	81.1	35.0	7.5	19.5	255	16.5
6	7.5	13.5	7.0	79.3	35.8	10.5	13.7	287	19.2
6	10	13.5	6.9	79.6	34.9	8.5	14.9	267	17.2

*モノベルオキシフタル酸処理時間 45分

表12 モノベルオキシフタル酸の処理時間による防縮効果

モノベ ルオキ シフタ ル酸%	処理 時間 (分)	MW %	フェルト収縮% 5A 1回		フェルト収縮% 5A 2回		強力 gf	伸度 %
			タテ	ヨコ	タテ	ヨコ		
ブランク			25.9	23.2	38.4	33.0	292	21.7
4	30	4	0.6	-1.0	1.6	1.0	282	27.7
4	60	4	0.3	0	0	1.0	258	21.2
6	30	4	0.7	-1.0	0	1.0	280	24.2
6	60	4	0.3	0	0	0	266	23.2
8	30	4	-0.7	-1.0	1.0	0	260	20.2
8	60	4	-0.7	-3.0	1.3	0	252	18.2

*還元処理：亜硫酸ナトリウム5%

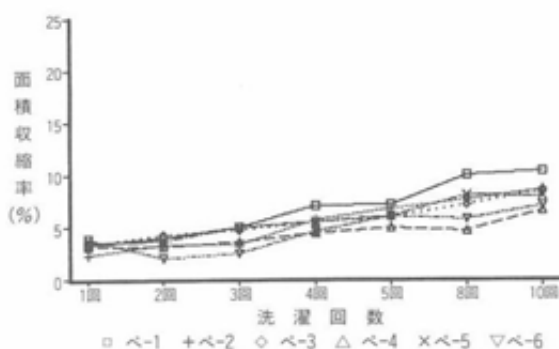


図6 モノベルオキシフタル酸による防縮ニットの洗濯による面積収縮率の変化

モノベルオキシフタル酸は使用量が多くなるとフェルト収縮を低下させるが使用濃度6%程度で防縮効果が発揮される。この時の還元剤の使用量は5%程度で十分効果がある。

処理時間は30~45分処理する必要がある。耐久性は表13に示す処理条件全てが5A、5回で面積収縮率が8%以内を示している。

表13 モノペルオキシフタル酸処理系の防縮性及び諸物性

番号	酸化 %	還元 %	樹脂 MW %	フェルト収縮% 5A 1回		フェルト収縮% 5A 5回		フェルト収縮% 5A 10回		白度	黄変 指数	吸水性 (秒)	染色性 吸尽率 (秒)	強伸度	
				タテ	ヨコ	タテ	ヨコ	タテ	ヨコ					強度gf	伸度%
ペ-1	6	5	4	1.3	2.0	5.3	2.0	5.8	5.9	79.5	35.6	96	19.2	233	12.2
ペ-2	6	5	6	0.8	1.5	2.9	4.0	3.9	5.0	78.7	36.8	129	21.0	249	13.7
ペ-3	6	5	8	0.8	2.5	2.4	5.4	3.4	5.4	79.1	36.8	160	22.4	231	12.2
ペ-4	8	6	4	2.6	0.5	3.2	2.5	4.2	2.5	79.4	36.3	150	23.2	220	11.2
ペ-5	8	6	6	1.0	2.5	1.0	5.1	3.1	5.1	79.2	36.5	196	25.2	219	11.2
ペ-6	8	6	8	0.8	3.1	2.1	4.1	3.1	4.1	79.8	37.0	155	23.4	231	11.2

*モノペルオキシフタル酸処理時間 45分

3-5 酵素併用による防縮加工

酵素としてアルカリプロテアーゼを用い、還元処理と同時に処理したときの効果を検討した。

アルカリプロテアーゼは4種類用いた。表14にモノ過硫酸塩、表15モノペルオキシフタル酸に酵素を用いた結果である。また、表10のM-3及びM-4は酵素を使用したもので、いずれも酵素による効果が十分発揮されているとはいいがたい結果である。

表16、17及び図7、8にヒドロキシプロピルフォスフィンと酵素を併用した結果を示す。

表15 モノペルオキシフタル酸における酵素併用による防縮効果

酵素 使用量 %	MW %	フェルト収縮% 5A 1回		フェルト収縮% 5A 2回		強力 gf	伸度 %
		タテ	ヨコ	タテ	ヨコ		
—	4	-0.3	0	0	0	258	21.2
0.5*	4	-1.3	-0.5	0	-0.5	238	13.2
1*	4	-1.6	-1.0	1.9	2.0	234	12.7
0.5+	4	-1.7	1.0	0	-1.0	212	10.2
1+	4	-1.6	0	-0.3	0.5	202	9.2

*プロレザPRT12、+プロテアーゼP3

*モノペルオキシフタル酸4%、処理時間60分、還元処理：亜硫酸ナトリウム5%+酵素

表14 モノ過硫酸塩 (A) と酵素併用処理効果

モノ過硫酸 塩 (A) %	亜硫酸ナ トリウム% + 酵素%	MW %	フェルト収縮% 5A 1回		フェルト収縮% 5A 2回		強力 gf	伸度 %
			タテ	ヨコ	タテ	ヨコ		
ブランク			25.9	23.2	38.4	33.0	292	21.7
6	5+0.5*	4	0.7	-1.0	4.6	-1.0	180	8.2
6	5+1*	4	-0.3	2.0	8.0	0	166	7.7
6	5+0.5+	4	0.7	-2.0	4.6	2.0	166	9.7
6	5+1+	4	2.6	0	7.9	3.0	154	9.7

*プロレザPRT12、+プロテアーゼP3

*モノ過硫酸塩 (A) 処理時間 60分

表16 ヒドロキシプロピルホスフィン+酵素併用による防縮効果

モノ過硫酸 塩 (A) %	ヒドロキシ プロピルホス フィン% +酵素WS%	MW %	フェルト収縮% 5A 1回		フェルト収縮% 5A 2回		強力 gf	伸度 %
			タテ	ヨコ	タテ	ヨコ		
—	6	—	27.2	9.2	35.7	12.0	264	18.7
—	6+0.1	—	5.8	0.5	11.3	4.5	206	9.2
—	6+0.3	—	0	2.0	0	2.5	148	6.7
—	6+0.5	—	1.4	2.0	0	0	142	6.2
—	6+0.3	4	0	1.0	1.3	1.0	140	8.7
6	4	—	19.0	7.9	32.4	24.0	274	19.7
6	6	—	11.9	1.0	22.4	11.9	270	18.2
6	4+0.3	—	13.5	3.9	26.2	19.6	202	10.2
6	6+0.3	—	8.2	1.0	16.4	9.7	202	9.2
6	6+0.3	4	0	0	1.4	1.0	176	9.7

表17 ヒドロキシプロピルホスフィン処理系の防縮性及び諸物性

番号	還元剤 ＋ 酵素 (ws)	樹脂 MW %	フェルト収縮%		フェルト収縮%		フェルト収縮%		白度 (%)	黄変 指数	吸水性 (秒)	染色性 吸尽率 (%)	強伸度	
			5A 1回		5A 5回		5A 10回						強力gf	伸度%
			タテ	ヨコ	タテ	ヨコ	タテ	ヨコ						
P-1	6%＋0.3%	—	2.4	0	3.2	4.0	5.3	7.0	77.4	38.7	11	65.6	189	7.2
P-2		4	1.3	1.5	1.6	4.0	4.8	7.5	76.6	40.7	51	64.0	149	7.2
P-3		6	2.8	0	3.0	2.1	3.1	4.0	76.3	40.2	46	64.0	165	9.2
P-4	6%＋0.5%	—	2.1	1.5	3.7	5.2	5.3	7.6	77.8	37.9	8	62.9	161	6.2
P-5		4	0.3	4.9	1.8	9.8	1.6	7.8	76.5	39.8	48	61.9	113	7.2
P-6		6	-0.3	2.4	0.8	8.3	1.6	8.3	76.6	39.1	78	60.7	121	5.7
PP-1	12%＋0.3%	—	-1.6	2.2	2.6	5.4	3.7	3.7	77.5	37.4	34	66.3	81	5.0
PP-2		4	0.5	2.2	0	6.7	0	0	76.1	40.8	69	66.5	61	6.0
PP-3		6	0.8	2.0	3.3	-1.1	2.6	2.6	75.5	40.8	66	65.2	57	6.0

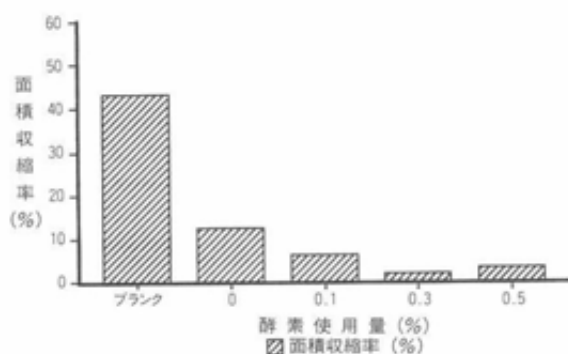


図7 ヒドロキシプロピルホスフィンによる酵素使用量と面積収縮率

図7に示すようにヒドロキシプロピルホスフィンに酵素を0.3%程度利用することにより、良好な防縮性が得られることを示している。耐久性は表17に示すように使用量6%、酵素0.3%で処理し、樹脂量4及び6%で5A、5回で面積収縮率が8%以内を示した。

ヒドロキシプロピルホスフィンの加工条件

- ①脱気浸透剤 1%
20℃（室温）、10分
- ②還元処理（初浴pH8.5）
MAC-25 0.5%
ダイヤノール45 0.5%
第2リン酸ナトリウム7水塩 2g/l
ピルゴンPP-40 X%
酵素使用の時同浴でエンザイン
WSO.1~0.3%

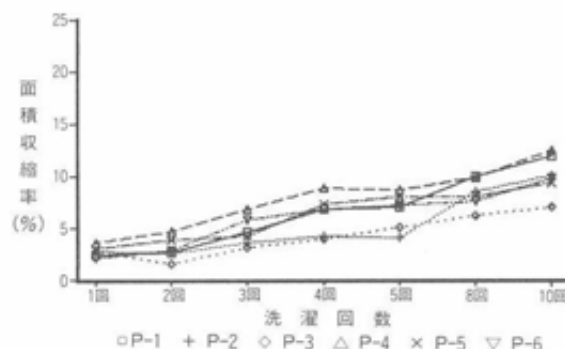


図8 ヒドロキシプロピルホスフィン処理ニットの面積収縮率の変化

温度30~50℃に昇温し、50℃で
30分処理

③樹脂処理

モノ過硫酸塩（A）に同じ

3-6 金属塩+過酸化水素による防縮加工

羊毛表面を改質する方法として過酸化水素を分解する触媒であるタングステン酸ナトリウムを用いて行う方法がある。表18に過酸化水素とタングステン酸ナトリウムの使用量を変えた溶液にパッドした後絞り、2分間室温で放置後下記に示した加工方法で処理した試料の試験結果である。図9は洗濯回数と面積収縮率の変化を示した。この結果から使用量が多いほど防縮効果が高いことがわかる。表19に100g（タングステン酸ナトリウム）+100cc（過酸化水素）/1使用量でマングルで

絞った後、5分間放置した結果を示す。放置時間が長いほど防縮効果が高くなる。しかし、処理羊毛がやや黄変することと、羊毛の強度低下が大きくなる欠点がある。酸化処理時間が他の薬剤に比べ非常に短い魅力があるが、過酸化水素の分解速度を制御する装置が必要と思われる。

加工条件

①酸化処理

タングステン酸ナトリウム 20—100g/l

過酸化水素（35%） 20—100cc/l
バットして、75%絞り、室温で2—5分間放置後水洗する。

②還元処理及び樹脂加工

モノ過硫酸塩（A）に同じ

表18 タングステン酸ナトリウム十過酸化水素処理糸の防縮性及び諸物性

番号	Na ₂ WO ₄ ・2H ₂ O + H ₂ O ₂ g:cc/L	樹脂 MW %	フェルト収縮% 5A 1回		フェルト収縮% 5A 5回		フェルト収縮% 5A 10回		白度 (%)	黄変指数	吸水性 (秒)	染色性 吸尽率 (%)	強伸度	
			タテ	ヨコ	タテ	ヨコ	タテ	ヨコ					強力gf	伸度%
T-1	20:20	6	14.4	1.4	46.0	34.3	49.2	36.3	76.7	40.6	100	7.0	251	18.0
T-2	40:40		11.8	7.8	46.0	35.3	49.7	38.2	76.8	41.6	136	7.4	245	15.2
T-3	60:60		6.5	4.9	37.1	33.3	47.8	39.2	76.6	41.2	193	9.0	257	14.2
T-4	80:80		3.8	0	19.5	16.8	40.0	31.7	76.6	42.6	97	10.7	257	16.2
T-5	100:100		0.3	2.0	9.8	8.8	29.4	25.4	76.3	43.2	143	13.7	241	14.2

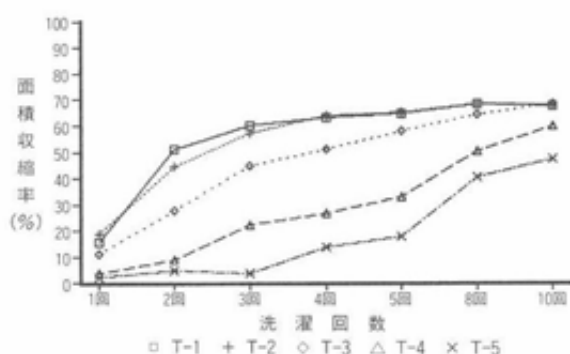


図9 タングステン酸ナトリウム使用量と面積収縮率の変化

表19 タングステン酸ナトリウムによる防縮加工

番号	還元 %	樹脂 MW%	フェルト収縮% 5A 5回		強力 g	伸度 %
			タテ	ヨコ		
ブ	—	—	48.2	36.9	292	21.7
W-1	—	—	2.0	7.9	198	8.7
W-2	5	—	4.8	3.0	178	7.7
W-3	5	4	4.0	0	140	6.7

3-7 樹脂の種類と耐久性

羊毛の防縮加工は酸化、還元等による羊毛の改質によって防縮性能が異なることが分かった。しかし、防縮性能は樹脂の能力に最も大きな影響を受けることも事実である。表20～22、図10～12に各薬剤と羊毛用防縮加工用樹脂との組合せにおける耐久性を示したものである。ここで扱ったのはシリコン系及、ポリエーテル系、ウレタン系及びナイロン系である。この中でナイ

ロン系はここで用いた酸化剤、還元剤処理羊毛に適合せず、他の樹脂に比べて悪い結果であった。この理由については樹脂加工方法が適当でないことも考えられるが、現在のところ不明である。樹脂の中でウレタン系が最も安定した性能を示し、シリコン系は柔軟平滑性のある風合を有しているが耐久性がウレタン系に比べやや弱い傾向にある。各樹脂の加工方法は下記のとおりである。

A. バソランSW

1. メタ亜硫酸ナトリウム 2%
室温、10分処理
2. バソランSW 2%、4%
ギ酸5%溶液（樹脂量と同量）で溶かし10倍に希釈して浴に添加
20分処理
3. すすぎ
4. 乾燥（110℃、7分）
5. ホフマンプレスして試験試料とする。

B. シンタプレットBAP

1. 炭酸ナトリウムでpH8に調整する。
温度50℃、浴比1：30
2. 塩化マグネシウム・6水塩 5g/L添加
5分処理
3. シンタプレットBAP 2%、4%を添加
4. インプラニールDLH 2%、4%を添加
20分処理 pH7.5
5. 追加塩化マグネシウム・6水塩 2.5g/L添加
約20分間処理（液が透明になるまで）
6. 炭酸ナトリウムでpH9に調整する。
約20分処理する。
7. ギ酸または酢酸でpH5に調整して
10分処理
8. 水洗ー乾燥（100℃以上）
9. ホフマンプレスして試験試料とする。

C. ハーコセット57

1. 重炭酸ナトリウムでpH7.5～8に調整
室温、10分処理 浴比1：40
2. ハーコセット57（固形分12.5%）
2.5%（固形分）を添加、20分処理
3. 乾燥（100℃以上）
4. ホフマンプレスして試験試料とする。

表20 モノ過硫酸塩（B）処理における各樹脂の防縮性能比較

樹脂 %	フェルト収縮% 5A 5回		フェルト収縮% 5A 10回		吸水性 (秒)	染色性 60 30 吸尽率 (%)
	タテ	ヨコ	タテ	ヨコ		
MW* 4	30.2	25.3	45.3	34.3	57.0	10.2
MW* 6	20.2	17.8	39.6	32.6	86.0	10.9
SW 2	14.7	9.9	36.3	35.6	21.7	21.5
SW 4	0.5	2.0	7.5	8.0	22.4	26.6
BAP 2	7.5	9.9	35.3	22.3	16.8	15.0
BAP 4	1.0	0	5.0	6.0	27.9	15.0
VPA 10	6.8	6.9	18.4	17.8	90.5	17.6
VPA 12	4.1	5.5	10.4	8.5	203.0	11.8
H 2.5	3回で30%を超える				14.0	18.9

*印は モノ過硫酸塩（A）

*モノ過硫酸塩6%、45分、亜硫酸ナトリウム5%

表21 モノペルオキシフタル酸における各樹脂の防縮性能の比較

樹脂 %	フェルト収縮% 5A 5回		フェルト収縮% 5A 10回		吸水性 (秒)	染色性 吸尽率 (%)
	タテ	ヨコ	タテ	ヨコ		
	47.5	35.7	48.6	38.8	5.6	19.6
MW 4	3.2	2.5	4.2	2.5	150.0	23.2
MW 6	1.0	5.1	3.1	5.1	196.0	25.2
SW 2	21.2	11.1	37.9	21.6	27.8	22.3
SW 4	2.0	2.0	6.9	4.0	24.8	26.3
BAP 2	23.7	14.4	42.8	28.2	20.8	16.0
BAP 4	0	1.5	3.0	8.0	32.0	13.3
VPA 10	1.0	5.4	12.7	16.7	228.0	15.2
H 2.5	3回で30%以上				30.2	13.7

*モノペルオキシフタル酸6%、45分、亜硫酸ナトリウム5%処理

表22 ヒドロキシプロピルフォスフィン処理における各樹脂による防縮性能比較

樹脂 %	フェルト収縮% 5A 5回		フェルト収縮% 5A 10回		吸水性 (秒)	染色性 吸尽率 (%)
	タテ	ヨコ	タテ	ヨコ		
	47.5	35.7	48.6	38.8	5.6	19.6
	-0.8	1.0	0.3	3.0	8.5	56.4
MW 4	7.5	8.2	—	—	52.4	60.2
SW 2	5.9	4.0	22.8	11.0	33.6	76.7
SW 4	0.5	3.0	2.5	4.0	20.5	85.7
BAP 2	1.0	3.0	7.9	7.0	30.6	60.0
BAP 4	0	2.0	2.5	3.5	36.3	53.6
V 10	1.5	3.0	4.4	5.9	84.3	42.2
H 2.5	3回で30%を超える				20.9	74.1

*ヒドロキシプロピルフォスフィン6%

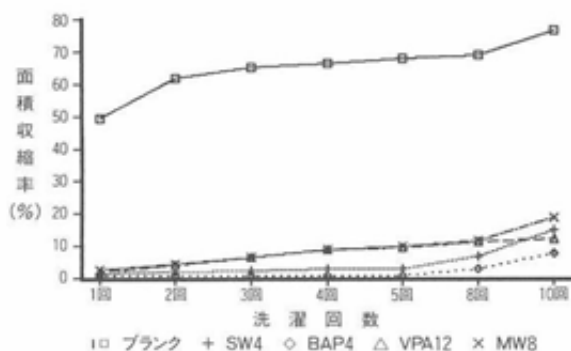


図10 樹脂の違いによる防縮効果の比較
(モノ過硫酸塩B処理)

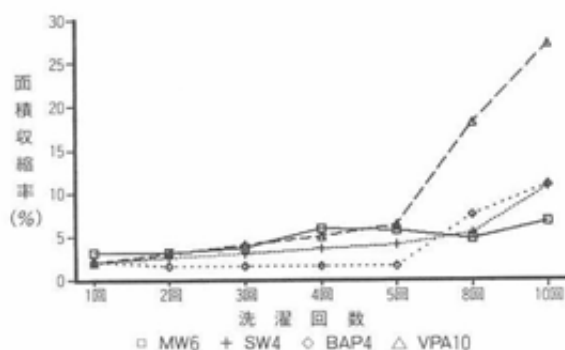


図11 樹脂の違いによる防縮効果の比較
(モノペルオキシフタル酸処理)

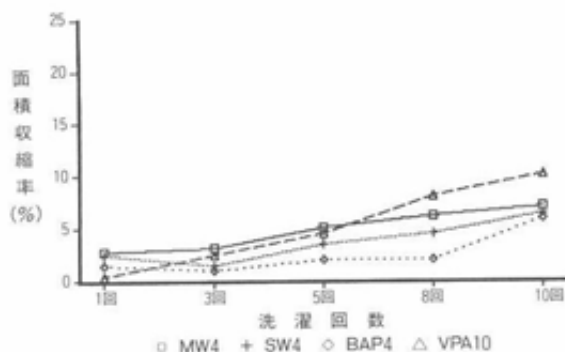


図12 樹脂の違いによる防縮効果の比較
(ヒドロキシプロピルフォスフィン処理)

4. まとめ

羊毛の非塩素系薬剤による防縮加工方法について検討した。防縮加工剤として現在市販されている非塩素系薬剤、文献などで効果があると発表されているもので、糸染め及び染色整理業で行うことができる薬剤を使用した。

その結果、洗濯5回で面積収縮率が8%の基準に達する方法が示されたが、洗濯10回では市販品の防縮加工糸（クロイ+ハーコセット加工）のものより性能は劣ることが分かった。しかし、塩素系薬剤の使用が今後厳しくなればこれらの方法を利用して加工しなければならない。非塩素系薬剤による防縮加工は防縮性能のほか加工コスト等課題も多く、今後とも多方面から検討し解決しなければならない。最後に、この研究に際し御協力していただいた、多くの関係者の方に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- (1) 日本学術振興協会 繊維・高分子機能加工第120委員会
第89講演会資料 (8.6.28)
- (2) 染色工業 Vol.43 No.4 202 (海外文献情報)
- (3) R.Leveneら: JSDC Vol.112 No.1 6
- (4) R.Leveneら: JSDC Vol.112 No.2 44
- (5) 家久ら: 加工技術 Vol.19 No.9 573
- (6) 改森: 染色工業 Vol.42 No.3 133