

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23500904

研究課題名(和文) 繊維の機能加工と一体化した差別化時代における染色プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of the dyeing technique with the fiber processing in the differentiation era

研究代表者

浦川 宏 (URAKAWA, Hiroshi)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・教授

研究者番号：10183211

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円、(間接経費) 1,170,000円

研究成果の概要(和文)：諸外国からの商品と差別化できる繊維染色加工技術の開発をめざし、インクジェット染色法における基礎研究から技術開発までの一連の検討をおこなった。従来の蒸気で蒸す染料固着の代替として、2枚の熱した鉄板で固着処理をおこなう乾熱固着法での染色機構を明らかにし、天然染料では処理時間の短縮だけでなく従来法よりも濃色に染めうる手法であることを見いだした。またインクジェットを用いた天然染料の金属媒染の検討もおこなった。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is development of the new dyeing process using ink-jet printing technique. Some topics from the fundamental researches to the technology development were studied. The dyeing mechanism of dry-heat fixation technique was clarified. In using natural dye, it is found that dry-heat fixation technique make the shortening of the processing time and the dyeing of deeper color. And the mordanting technique was also effective in ink-jet printing.

研究分野：総合領域

科研費の分科・細目：生活科学・生活科学一般

キーワード：インクジェット染色 天然染料 染色機構 固着処理

1. 研究開始当初の背景

(1) 日本文化としての染色工業の重要性

わが国の繊維産業の空洞化、特に衣料用繊維の生産と繊維加工の海外依存は年々大きくなるばかりである。生産の現場だけでなく、繊維加工や染色に関する学術的研究がわが国から姿を消そうとしている。しかし、我々が日常的に身に纏う衣料の生産や機能の、これからの発展・展開をすべて他国にまかせてよいのだろうか？これは問題だと異議を唱える日本人はかなり多いはずである。日本人には、日本人の、他国人には決して理解できない感性がある。感性商品である衣服の風合いやデザイン・色に関わる加工は、日本人の心を満たすものであらねばならない。さもなければ、日本の文化の一つが消え去る可能性すらある。日本人の感性にマッチした染色製品を自ら製造し着用することが、日本人としてのアイデンティティーを守り、快適と感じる衣生活を生み出すことになる。日本人の感性を後世に残すためにも日本人の手による繊維染色加工工業の生き残りが重要である。

(2) 消費者の個性化とインクジェット染色法

個性化の時代の到来といわれ、消費者の嗜好は各人各様に変貌しつつある。染色加工業界においても、この消費動向の個性化に対応すべく、多品種小ロットの加工システムが必要とされている。消費者一人一人の要求するデザインや色を即座に布帛上に作成する染色加工システムの開発が、中国などの安価な労働力を背景とした繊維製品輸出国で生産される製品と差別化するために急務である。消費者の様々な要求に応じた高付加価値化製品の生産が、わが国の染色業界の生き残り策として必須であろう。しかしながら、生き残りへの方向付けはできて、経営規模の小さな企業が多い染色加工業界では、大きな設備投資は見込めず困難な状況が続いている。このような状況下で、インクジェットプリントの原理による染色加工法が注目を集めている。消費者の要求するデザインや色をコンピューター上で作成し、布帛上に容易に即座に再現できるためである。染色機が従来のものよりも安価であるというメリットも大きい。またこの手法を用いれば工場排水の減少による環境負荷の軽減や加工コストの低減が見込まれる。しかしながら、染料の固着・発色工程を含めるとそれなりの大きな設備投資が求められる。これは特にスチーミング処理装置が高価なためである。クイックレスポンスに対応しようとしても、前後の処理を外注すると、仕上がりにまで時間を要してしまう。そのため装置が小型で低価格であること、小ロット多品種の生産にむいていること、さらに消費者の要求を即座に製品に反映させることができることなど、インクジェット染色機の長所を、現段階では活かしてははいない。インクジェット染色法が、時代の要請

ならびに日本の染色工業の生き残りと発展につながる染色プロセスの核となるなら、染色機構の解明に関する基礎研究、これを基にする固着法の開発が急務かつ不可欠な状況にある。

またこのインクジェットプリントの原理を用いて繊維加工を行うことで染色加工と同様な長所を持つプロセスが可能であるが現状では導入はされていない。もし染色加工と繊維加工を同じ設備で、さらに同時に行うことができれば、大きな加工コストの低減が見込まれ、インクジェット法による繊維加工プロセス導入に拍車がかかるであろうことは想像に難くない。

2. 研究の目的

日本の染色加工業界の衰退には目を覆うものがある。そこで時代に即した技術を利用し、消費者の商品に対する要求に対応でき、諸外国からの商品と差別化できる繊維染色加工技術を業界の生き残りをかけた発展のために開発しなければならない。キーワードとなるのは、消費者の要求の多様化(クイックレスポンス、オンデマンド)、インクジェット染色法(染料固着装置の小型化、天然染料の使用)、加工における効率化、環境対策、であろう。本研究では、インクジェット染色における染色機構の解明の基礎研究から、天然染料を用いたフルカラー染色の固着プロセスを含む染色処理技術開発を目指した実証実験をおこなう。

3. 研究の方法

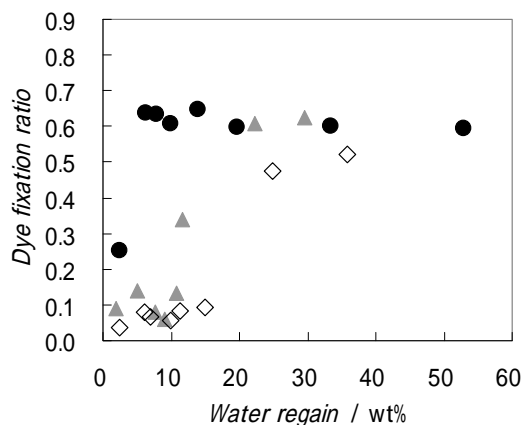
(1) 乾熱固着処理時の布中の水分や尿素が染料固着率に及ぼす影響を、反応染料 - 木綿の系について検討し、インクジェット染色における(広い意味では捺染における)染色機構を解明する。(1)熱処理温度、(2)染料の分子構造および(3)前処理剤としての尿素の存在とその量の3点が、固着率に大きな影響を与えることがわかってきており、染色機構を解明する鍵となる。これらをパラメータにした染色実験を行い、固着率の変化からインクジェット染色における染色機構の解明につなげる。

(2) 天然染料によるフルカラーインクジェット染色法の開発

天然染料では媒染染色法が良く用いられている。そこでその手法をインクジェットプリンタ捺染に応用しカラー印捺の可能性をさぐった。また天然染料での濃色染色を念頭に置き、乾熱固着法の適用の可否や助剤の使用について検討をおこない、簡便に天然染料を用いたインクジェット染色の手法を確立すべく検討をおこなう。

4. 研究成果

(1)従来の捺染における染色性は、染料の種類、固着処理の条件、前処理の条件や助剤の量などの影響を受けることが知られている。染色助剤の代表が尿素である。尿素を入れることで、「発色性を良くする」、「良い色を出す」と現場で表現されるが、これらのことが学術的にどのようなことに対応するのか全く明らかではない。そこで、乾熱固着法における布帛中の水と尿素の効果を明らかにするために固着率と水や尿素の含有率の関係を検討した。下図に Blue49 を塗布した布帛の染料固着率と水分率との関係を示す。黒丸は尿素濃度 9 wt%、灰三角は尿素濃度 4.5 wt%、白菱形は尿素濃度 0 wt%の結果である。Red180、Yellow37、Orange16、Blue21 の各染料においても Blue49 とほとんど同じ結果を示した。

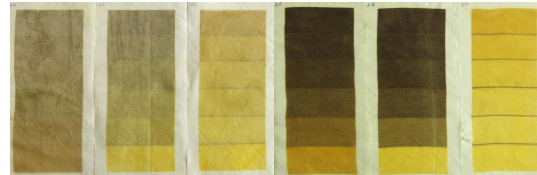


固着処理時の水分子は、セルロース分子鎖間の相互作用を弱め、分子運動を活性化させ、素早く染料分子を染着座席まで送り届ける役割を担う一方、固着については、結合水としてセルロースの水酸基をブロックし、化学反応を妨害することとなる。しかしながら乾熱固着法は、自由水の存在と高い処理温度のため、染料拡散は著しく活性化され、水が存在する数秒以下の短時間で染料分子は染着座席に達するとともに、温度が 120 以上であるため水酸基が結合水より解放され、化学反応が可能となる理想的な機構であった。

また、布帛に尿素が存在すると、水分率が低くても高い固着率を得ることができる。低い水分率の場合の固着率は、固着処理温度 130 を超えてから急激に増加し始める。水分率が高くなると、固着率は 100 以上と 130 以上の 2 段階で増加する。固着における尿素の役割は、水の代替と見える。水分子による固着率の増加への寄与と尿素の寄与には加成性がある。そして、前処理した布帛の DSC 測定などから、バルクの尿素と同様に布帛中の尿素も融解し、分解してアンモニアを発生することがわかった。乾熱固着処理によって尿素が分解したアンモニアでは、繊維の結晶構造を変化させず、結晶化度に影響しなかった。また、発生したアンモニアは反応染料とセルロースとの反応性に影響しなかった。融解状態の尿素分子、もしくは分解し

て発生したアンモニア分子は、繊維の非晶領域の水酸基同士の水素結合をこれらが切断することで、染料の拡散と固着が促進されたと結論できた。

(2)インクジェット法による発色の原理は配合染色によるものとは異なり、複数の色のドットの集合から様々な色を作り出す。そこで 2 種の媒染剤をインクジェットすることで 2 色のドットをつくり、その各ドットが布の面積中に占める割合を変えることによる発色を検討した。



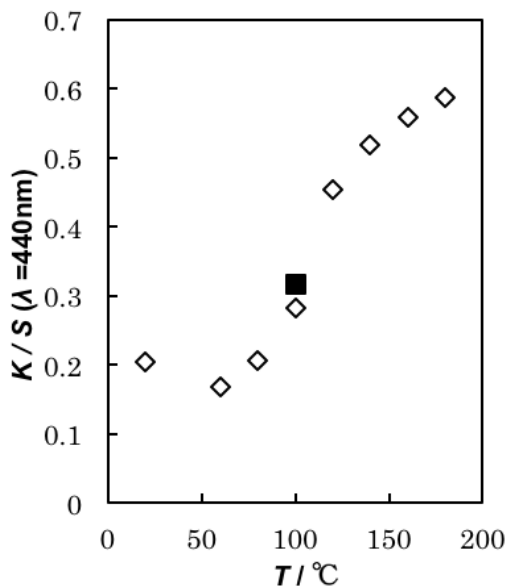
上図はエンジュに染めた上で媒染剤を 2 種類（鉄 銅、鉄 アルミ、銅 アルミ）用いた結果であるが、異なる色のドットの集合体を印捺することで天然染料を用いたグラデーション染色が可能であることが明らかである。また下図は媒染染色法を用いて 3 色の天然染料によるカラー印捺をおこなった結果である。



将来的には黒を加えた 4 色構成とすればさらに図柄は鮮明になるであろう。媒染剤を用いたインクジェット捺染はフルカラーの天然染料染色に有効であることが明らかになった。

(3)天然染料を用いたインクジェット染色の実用化を目指し、インクジェット染色工程の一つである「蒸し」について着目した。この「蒸し」の工程に代えて、より簡便に染色を行う乾熱固着法が天然染料を用いたインクジェット染色での工程に組み入れることが可能か検討した。ログウッド液体天然染料をインクジェットプリンタを用いて綿に印捺し、分光測色計を用いて各波長における反射率からケベルカ・ムクの式を用いて求めた色濃度を示す K/S 値の乾熱温度依存性を下図に示す。蒸熱固着の処理温度は 100 とした。同温度、同加熱時間では、乾熱固着法と蒸熱固着法を行った布帛の K/S 値はほぼ同程度であった。ゆえに、乾熱固着法でも蒸熱

固着法と同等の染着効果を得る事ができ、天然染料のインクジェット染色にて従来の蒸熱固着法に代えてより簡便な乾熱固着法を用いることができるといえる。



また、処理温度が上昇すると染色布帛の K/S 値が増加していることから、高温であるほど染着効果は増大する。蒸熱固着 20 分と 180 における乾熱固着 1 分で同程度の K/S 値が得られ、大幅な時間短縮ができることを明らかにした。また、他の天然染料（ラックダイ、蘇芳、クチナシブルー）でも同等の結果が得られ、乾熱固着法が天然染料でも非常に有効な方法であることを見いだした。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計 1 件)

綿岡勲, 天然染料を用いたインクジェット染色, 繊維と工業 (繊維学会誌), 68(6), P176-P179(2012).

<https://www.jstage.jst.go.jp/browse/fiber/-char/ja/>

〔学会発表〕(計 10 件)

Mafuyu HASHIZUKA, Hidekazu YASUNAGA, Hiroshi URAKAWA and Isao WATAOKA, Ink-Jet Printing Using Natural Dyes, International Symposium on Fiber Science and Technology (ISF2014), Big Sight Tokyo Fashion Town (TFT) Hall, Tokyo, 2014.09(発表確定).

橋塚菜冬, 綿岡勲, 安永秀計, 浦川宏, 天然染料のインクジェット染色における添加剤と固着法の検討, 繊維学会年次大会, タワーホール船堀, 2014.06.

浦川宏, 染色における水の役割に関する考察, 繊維学会年次大会, タワーホール船堀, 2014.06.

綿岡勲, 天然染料のインクジェット染色に関する研究, 京都工芸繊維大学 繊維科学センター「第 4 回大阪地区講演会」, 綿業会館, 大阪, 2013.11.

橋塚菜冬, 浦川宏, 安永秀計, 綿岡勲, 天然染料を用いたインクジェット染色における乾熱固着法, 第 66 回繊維機械学会年次大会, 大阪科学技術センター, 大阪, 2013.05.

Mafuyu Hashizuka, Hiroshi Urakawa, Hidekazu Yasunaga, Isao Wataoka, Dry Heat Fixation Technique for Ink-Jet Printing Using Natural Dyes, Asia-Africa Science Platform Program Establishment of Collaboration Research for Neo-Fiber Technology' in Asia and Africa Seminar Series 8 and Annual Report Meeting for 'Neo Fiber Technology' Project 2012-2013, Kyoto Institute of Technology, Kyoto, JAPAN, 2013 March, 17-19.

Yasuyo Shimizu, Isao Wataoka, Hiroshi Urakawa, Hidekazu Yasunaga, Dyeing of Natural Fibre Textiles by Using Morin, Kyoto International Symposium on Biodegradable and Biobased Polymers (KISBP2012), Kyoto Institute of Technology, Kyoto, JAPAN, 2012 December, 9-10.

Masami TAKUBO, Isao WATAOKA, Hiroshi URAKAWA, Hidekazu YASUNAGA, Ultraviolet Light Irradiation Dyeing by Using (+)-Catechin and Its Dyeability, Asia Textile Conference 11, Daegu Exhibition and Convention Center, Daegu, Korea, 2011.11.

矢野麻美, 松原孝典, 綿岡勲, 浦川宏, 安永秀計, 酵素反応によるカテキノン染料合成における生成挙動と反応機構, 2011 年度染色化学討論会, 徳島文理大学香川キャンパス, 香川県さぬき市, 2011.09.

松原孝典, 綿岡勲, 浦川宏, 安永秀計, カテキノン染料合成の高効率化 1. 合成条件 - 生成速度・量の関係と反応機構, 2011 年度染色化学討論会, 徳島文理大学香川キャンパス, 香川県さぬき市, 2011.09.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

浦川 宏 (URAKAWA, Hiroshi)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・教授
研究者番号: 10183211

(2) 研究分担者

綿岡 勲 (WATAOKA, Isao)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・助教
研究者番号: 70314276