

インクジェット捺染前処理における 主要薬剤が発色性と尖鋭性に与える影響

加工技術グループ 染色加工チーム 向井 俊博

要 旨

インクジェット捺染（以下、IJ 捺染）は微小な液滴を布帛に塗布し、ドットで模様を表現する捺染方法である。従来から行われている反応染料による捺染の1相法では染料、発色剤を同時に印捺し色柄を表現するが、IJ 捺染ではインクの安定性や吐出条件による制約を受けるため、染料と発色剤を別々に付与しており、発色剤を付与する前処理を行っている。この前処理により染料インクの発色性や印捺した模様の尖鋭性が大きく左右されることが知られており、本研究では前処理に含まれる主要薬剤が発色性と尖鋭性に与える影響について検討した。その結果、糊材種、糊剤濃度、尿素濃度、炭酸水素ナトリウム濃度が発色性と尖鋭性に影響を与えることがわかった。

1. はじめに

IJ 捺染は微小な液滴を布帛に塗布し、ドットで模様を表現する捺染方法であり、繊維先進国のイタリアをはじめとして、世界的には急速に導入が進んでいる捺染方式である。従来捺染と比較するとその生産方式から多品種少量生産、クイックレスポンス対応、環境負荷低減が利点として挙げられていたが、生産性、濃淡色と表現色域、生産コストが問題とされており、これまでは見本作成や和装分野を中心に使用されていた。しかし、近年、上述の問題点を解決したIJ 捺染機が次々と登場しており、特に生産性については劇的に向上している。例えば、国際繊維機械展示会 ITMA 2011 では、Nassenger PRO 1000（コニカミノルタ社）のような1000m²/hourの高速機が登場しており、それ以外にもLario（MS社）のような8000m²/hourといった超高速機も登場している¹⁾。このような技術革新に加えて、川下のアパレルメーカーがIJ 捺染のデザイン表現力に注目し、活用しようとする動きがあり、国内の染工場においても導入しているところが増えてきている。

IJ 捺染機はその装置の機構上、捺染糊のような高粘度の物質は吐出することは難しい。また、IJ インクは長期間の保存安定性が求められるため、反応染料による1相法のスクリーン捺染のように色材と発色剤を混合した状態で保存することは好ましくない。そのため、一般的には、滲み防止効果のある多糖高分子と色材を定着させる薬剤を付与する前処理工程を行った後に、布帛へIJ 捺染装置で色材を付与することが行われる。

この前処理が非常に重要で被染物の表面染着濃度、色

材の裏通り、尖鋭性に大きな影響を与えることは経験的に知られている。前処理方法についてはこれまでいくつか報告例はあるが、IJ 捺染において主に使用されるモノクロロトリアジン型ではなくビニルスルホン型反応染料インクを使用している報告や主成分と由来が不明な工業薬品を使用している報告²⁾が中心で、前処理液を構成する主要薬剤が発色性に与える影響について詳細に検討された研究報告はない。

そこで、本研究では、市販のモノクロロトリアジン型（以下、MCT型）反応染料インクと前処理液として特級または1級の試薬を用いて調製を行い、主要な薬剤が被染物の発色性と尖鋭性に与える影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 実験材料

IJ 捺染インクは市販のMCT型反応染料のCyan, Magenta, Yellow, Black、綿繊維はシルケット加工済みの綿ブロードを色染社から購入し、そのまま使用した。糊剤はすべてナカライテスク社から市販されている粘度の異なる3種類のアルギン酸Na、メチルセルロース#400、カルボキシメチルセルロースを使用し、それ以外の試薬は特級グレードまたは1級グレードの試薬を使用した。

2.2 前処理方法

綿繊維を下記の表1に示す前処理液中へ含浸後、パッダー（辻井染機製 ミューマチックマンゲルVPM-

表 1. 前処理液の組成

	前処理1	前処理2	前処理3	前処理4	前処理5	前処理6	前処理7	前処理8	前処理9
アルギン酸Na(500cP)	1	1	1	0	0	0	0	0	0
カルボキシメチルセルロース	0	0	0	1	1	1	0	0	0
メチルセルロース#400	0	0	0	0	0	0	1	1	1
尿素	5	5	5	5	5	5	5	5	5
炭酸水素Na	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ニトロベンゼンスルホン酸Na	0	1	2	0	1	2	0	1	2

	前処理10	前処理11	前処理12	前処理13	前処理14
アルギン酸Na(500cP)	1	1	1	1	1
尿素	5	5	5	5	5
炭酸水素Na	0	1	2	3	5

	前処理15	前処理16	前処理17	前処理18	前処理19
アルギン酸Na(500cP)	0.1	0.5	1	2	3
尿素	5	5	5	5	5
炭酸水素Na	3	3	3	3	3

	前処理20	前処理21	前処理22
アルギン酸Na(300cP)	1	0	0
アルギン酸Na(500cP)	0	1	0
アルギン酸Na(1000cP)	0	0	1
尿素	5	5	5
炭酸水素Na	3	3	3

	前処理23	前処理24	前処理25	前処理26
アルギン酸Na(500cP)	1	1	1	1
尿素	0	5	10	15
炭酸水素Na	3	3	3	3

ISUS-450N型)を使用し、ピックアップ率 $78 \pm 2\%$ となるように付与した。その後、約 50°C で3分間乾燥後、さらに 25°C で一日乾燥した。なお、前処理1~9は糊剤種とm-ニトロベンゼンスルホン酸Naが与える影響、前処理10~14はアルカリ濃度が与える影響、前処理15~19は糊剤濃度が与える影響、前処理20~22は糊剤粘度が与える影響、前処理23~26は尿素濃度が与える影響について検討するために調製した。

2.3 IJ捺染方法

IJ捺染装置(マスターマインド社製MMP813)を使用し、図1に示す2値化したデータをそれぞれのIJヘッドから前処理後の綿繊維に出力し印捺後、室温で一日乾燥した。一部拡大したものを図2に示す。なお、画像の線幅は1mmであり、図形は縦1.5cm、横1.5cmの正方形である。また、インクの付与量はCyan100%のようなベタ画像に対して 1m^2 当たり約8gである。

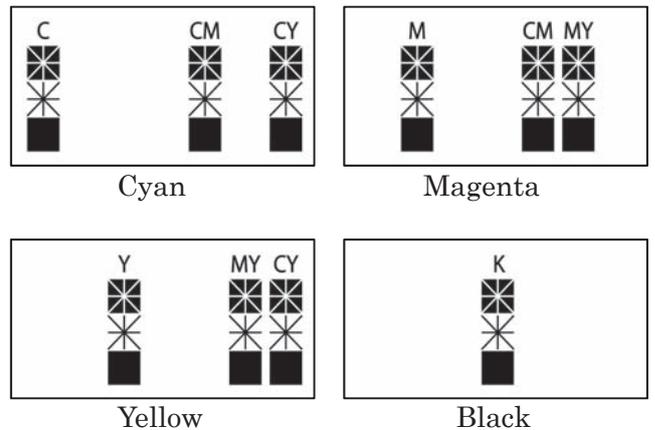


図 1. 出力データ

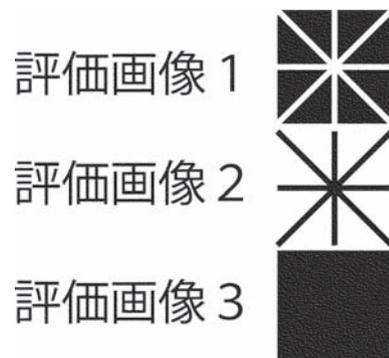


図 2. 拡大した出力データ

2.4 蒸熱処理およびソーピング

スチーマー（辻井染機製 HT-3-550 型）を使用し、元圧 0.1MPa、蒸気量 200L/min、スチーマー温度 102℃で 8 分の蒸熱処理を行った。その後、前処理剤と未染着の染料を水洗し除去した後、センカノール CW 2g/L を溶解させた 80~90℃ のソーピング浴中での 10 分間のソーピングを 5 回行った。その後、さらに水洗し、乾燥した。

2.5 測色および顕微鏡観察

分光測色計（コニカミノルタ社製 CM2600-d）でそれぞれの評価画像 3 を測色し、最大吸収波長 λ_{max} における表面および裏面の K/S 値を Kubelka-Munk の式より計算し表面染着濃度を評価した。さらに求めた K/S 値より、染料の浸透率を評価した。

$$\text{Kubelka-Munk の式} \quad K/S = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

R=分光反射率 K=材料の吸収係数
S=散乱係数

$$\text{浸透率(\%)} = \frac{\text{裏面 K/S 値}}{\text{表面 K/S 値}} \times 100$$

尖鋭性については評価画像 2 の中央の縦線の細さをマイクロSCOPE（キーエンス社製 VHX-1000）で 2 点測定し、平均値を求めた。Magenta, Yellow, Black の平均値から 1mm からのズレを評価した。

$$\text{滲み率(\%)} = \frac{\text{MYK の平均値 (um)}}{1000(\text{um})} \times 100$$

3. 結果及び考察

3.1 m-ニトロベンゼンスルホン酸 Na および糊剤が発色性と尖鋭性に与える影響

前処理 1~9 を行い、ニトロベンゼンスルホン酸 Na と各種糊剤が表面染着濃度に与える影響について検討した。結果を図 3~6 に示す。

いずれのインク種、糊剤種においてもニトロベンゼンスルホン酸 Na による染着濃度の向上についての明確な効果は確認できなかった。ニトロベンゼンスルホン酸 Na は蒸熱処理条件下における染料の還元分解を防止す

る目的で捺染糊や IJ 前処理液に使用されるが、本研究で使用したインク中の反応染料においては還元分解自体が起こりにくい染料母体をしているため、効果がなかったと考えられる。

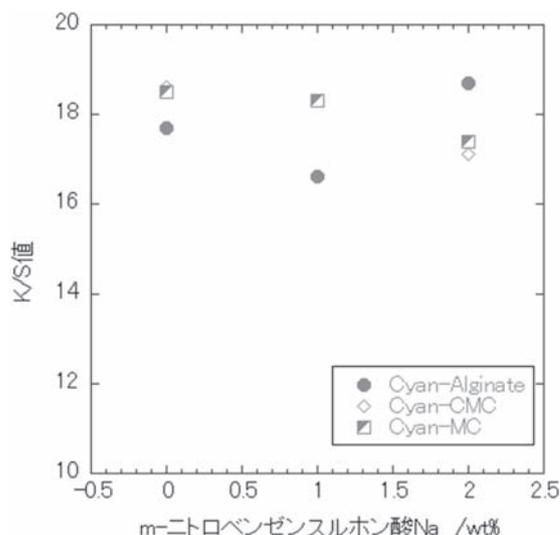


図 3. m-ニトロベンゼンスルホン酸 Na が Cyan インクの表面染着濃度に与える影響

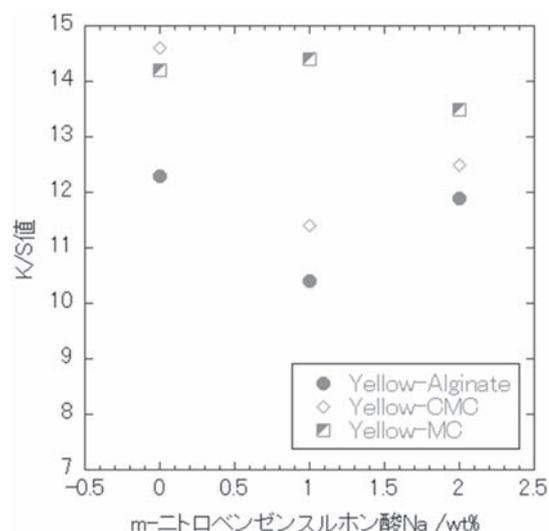


図 4. m-ニトロベンゼンスルホン酸 Na が Yellow インクの表面染着濃度に与える影響

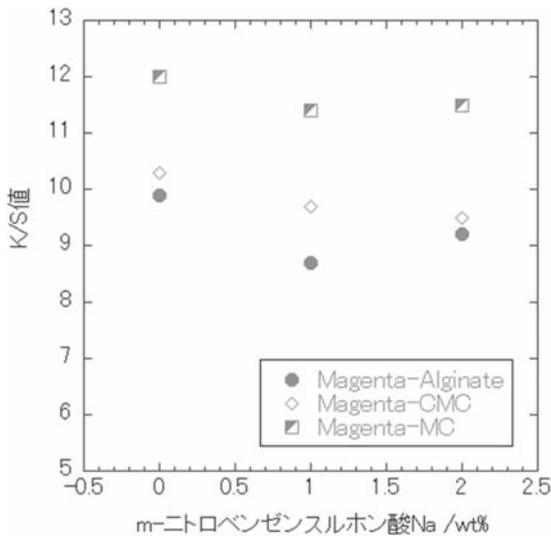


図5. m- ニトロベンゼンスルホン酸 Na が Magenta インクの表面染着濃度に与える影響

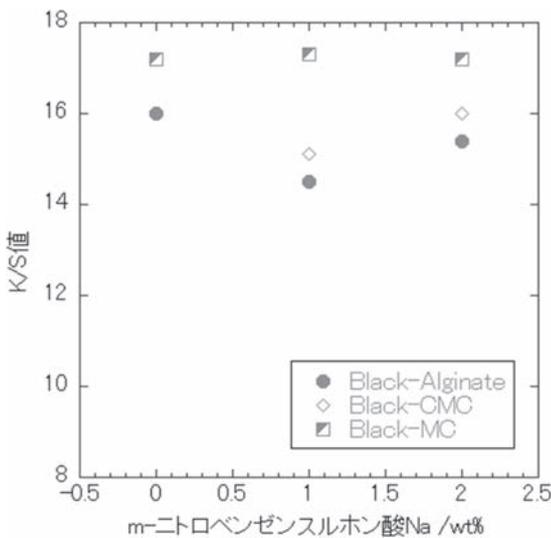


図6. m- ニトロベンゼンスルホン酸 Na が Black インクの表面染着濃度に与える影響

糊剤種についてはメチルセルロースが最も表面染着濃度が高い傾向にあり、C.M.Cとアルギン酸 Na は若干ばらつきがあるが、C.M.C、アルギン酸 Na の順に高い傾向があった。次に、ニトロベンゼンスルホン酸 Na を添加していない前処理 1, 4, 7 において表面と裏面の K/S 値より浸透率を評価した。結果を図 7 に示す。メチルセルロースが最も浸透率が低く、次いで C.M.C、アルギン酸 Na となり、表面染着濃度の結果と逆になった。糊剤の違いにより、染料インクの浸透性が異なり、これが表面染着濃度として発現する一因となっている。

最後に、糊剤が尖鋭性に与える影響について検討した。前処理 1, 4, 7 を比較した結果を図 8 に示す。アルギン酸 Na や C.M.C は浸みが大いだが、メチルセルロースは浸み小さい傾向にあることがわかる。浸透率と浸み率については相関があり、テキスタイルのような凹凸や空隙がある不均一なメディアに対して簡易に浸みを判断する指標として浸透率が有効であることが確認できた。

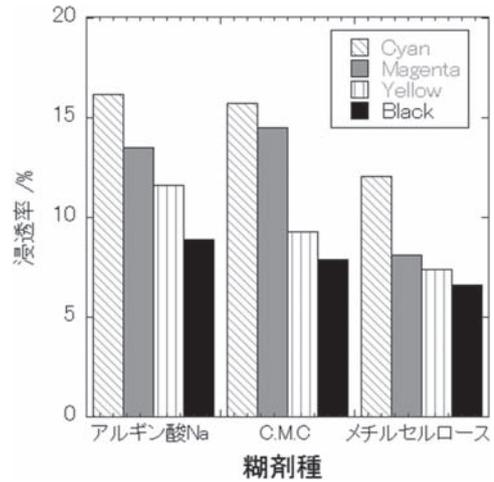


図7. 糊剤がインクの浸透性に与える影響

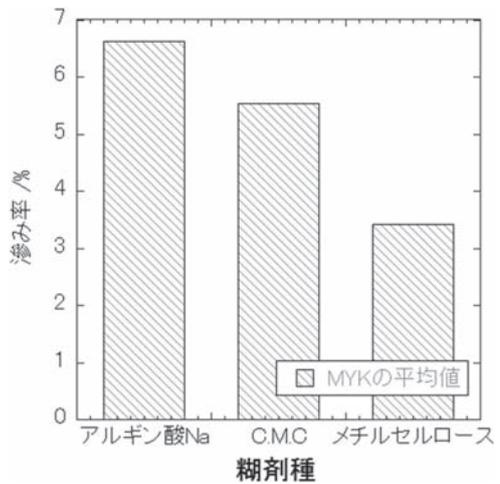


図8. 糊剤が尖鋭性に与える影響

3.2 アルカリ濃度が発色性に与える影響

前処理 10~14 を行い、アルカリ濃度が表面染着濃度に与える影響について検討した。結果を図 9 に示す。アルカリ濃度の増加とともに表面染着濃度は高くなっており、Magenta, Yellow, Black に関しては 3wt% でほぼ

最高濃度に達している。さらにアルカリ濃度を高くすると、Cyan, Black, Magenta に関しては同程度の表面染着濃度だったが、Yellow に関しては最高濃度から約8%表面染着濃度が低下した。

また、アルカリ濃度が0wt%のときにCyanのみがK/S値で1.6であり、他のインクとは異なる染色挙動を示した。これについては、3.5にて考察する。

次に、表面染着濃度が最高をとったアルカリ濃度3wt%, より高濃度の5wt%のときの浸透率を評価した。結果を図10に示す。Cyanは染色挙動が特異なため除外した。Magenta, Yellowはアルカリ濃度5wt%のとき、浸透率が高くなっており、その結果、浸透率が約20%のYellowは表面染着濃度が大きく低下している。Blackはアルカリ濃度が高くなっても、浸透率に大きな変化はなく、表面染着濃度も変化がなかった。

アルカリ濃度を高くすると、インク種によっては浸透率が高くなり、表面染着濃度が低下するが、中には、アルカリ濃度の影響を受けないインクも存在している。これはインク中の反応染料のアルカリ感受性による染着性が異なるために、生じる現象であると考えられる。

以上をまとめると、反応染料とセルロース繊維の反応にはある一定濃度以上のアルカリ濃度が必要であるが、アルカリ濃度によって染料の浸透率が変ることからアルカリの高濃度の添加には注意する必要があることがわかった。

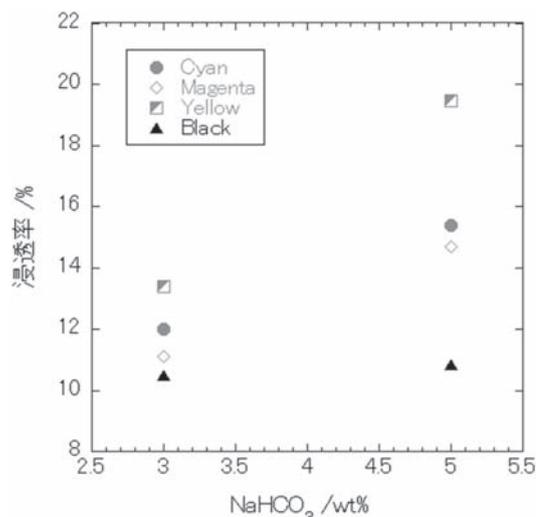


図10. アルカリ濃度と浸透率の関係

3.3 糊剤の濃度と粘度が発色性に与える影響

前処理15~19を行い、糊剤の濃度が表面染着濃度に与える影響について検討した。結果を図11に示す。糊剤濃度が高くなると浸透率が低くなり、結果、表面染着濃度が高くなる傾向にあることが確認できる。糊剤が受容層となり、濃度が高くなることで染料インクの毛細管現象による拡散と浸透を抑えたためだと考えられる。

次に、前処理20~22を行い、糊剤の粘度が表面染着濃度と浸透率に与える影響について検討した。結果を図12, 13に示す。粘度を変えても、表面染着濃度に変化がないことが確認できる。浸透率はグラフでは差があるように見えるが、それぞれの差は2%ほどであり大きな浸透率の差を生んでいるとは言い難く、粘度は発色性には影響は与える要因ではない。また、前処理剤を付与する方法としてパッターを使用する場合、作業工程上の問題により高粘度の液体は好ましくない。これらのため、前処理剤は低粘度の糊剤を使うことが適切であると考えられる。

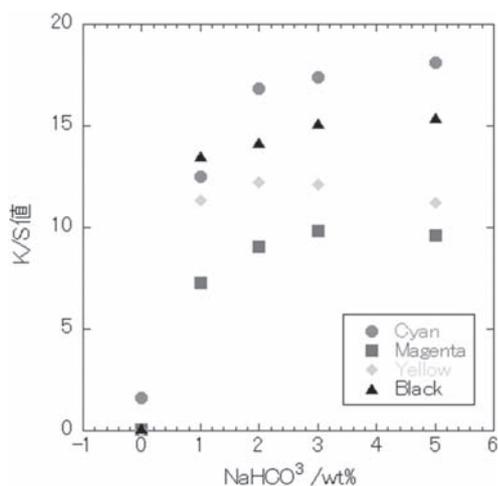


図9. アルカリ濃度と表面染着濃度の関係

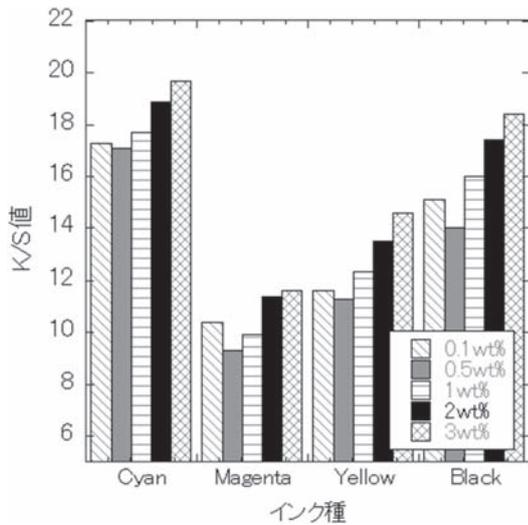


図 11. 糊剤濃度が表面染着濃度に与える影響

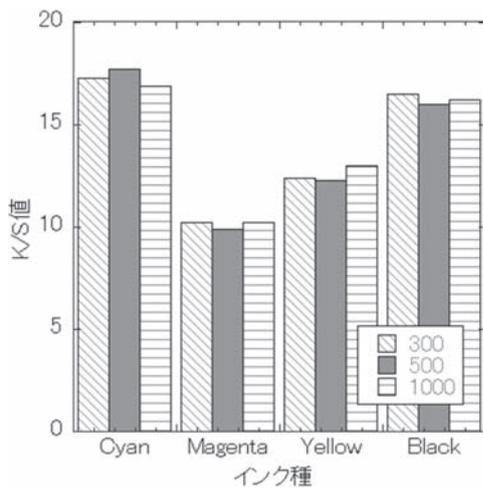


図 12. 糊剤粘度が表面染着濃度に与える影響

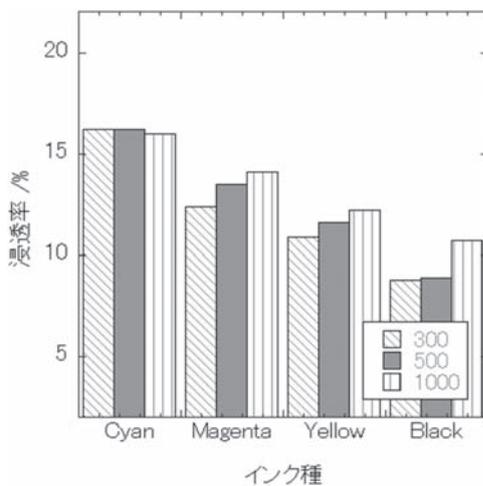


図 13. 糊剤粘度が浸透率に与える影響

3.4 尿素が発色性と尖鋭性に与える影響

前処理 23~26 を行い、尿素が発色性に与える影響について検討した。結果を図 14, 15 に示す。尿素濃度が 0wt% のときにはすべてのインクにおいて表面染着濃度、浸透率ともに低い。尿素濃度を高くすると、Cyan, Magenta, Black に関しては 5wt%, Yellow に関しては 10wt% のときに表面染着濃度が最大をとり、それ以降はすべて低下した。Cyan を除く他のインク種の尿素濃度 0wt% と 5wt% のときの浸透率を比較すると、低濃度では浸透率に影響を与えず、表面染着濃度が高くなっており、これは尿素に染料の固着率を上げる効果があることを示している。

MCT 型反応染料とセルロースの反応機構には尿素が直接関与していないため、MCT 型反応染料がセルロースと反応するための適切な反応場の形成に寄与していると考えられる。蒸熱処理中で蒸気が凝縮することにより布帛上へ付与される凝縮水が発色性に影響を与えることは知られており³⁾、尿素はこの凝縮水による反応場の形成に寄与していると考えられる。

10wt% 以上になると浸透率が高くなり、それに伴い、表面染着濃度も低くなっている。尿素は凝縮水を布帛へ付与するが、濃度が高すぎると凝縮水が多くなる。それにより染料が浸透しやすくなり、表面染着濃度の低下を引き起こしていると考えられる。

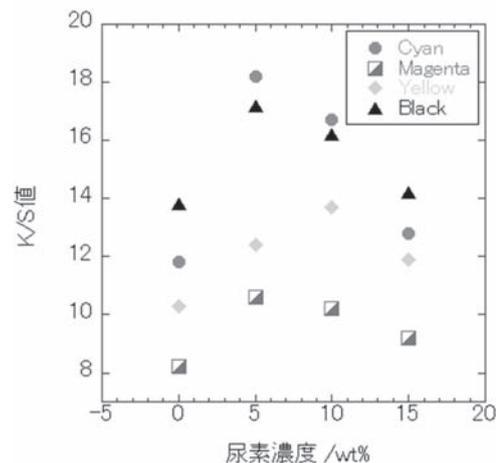


図 14. 尿素濃度と表面染着濃度の関係

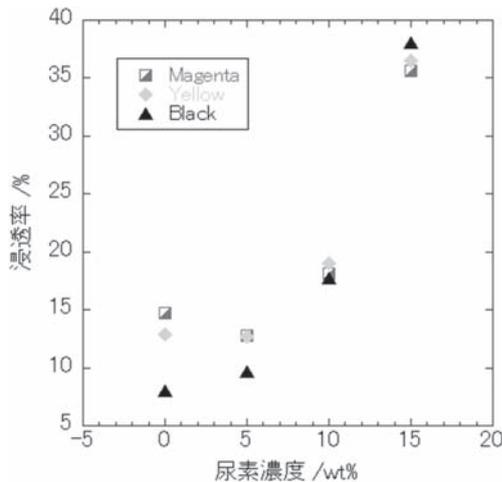


図 15. 尿素濃度と浸透率の関係

3.5 Cyan インクの染色挙動について

Cyan は炭酸水素ナトリウム濃度 0wt% のとき、K/S 値 1.6 であった。他のインクは数値がほぼ 0 に近く、Cyan のみ特異な染色挙動をしていると考えられる。反応染料はセルロースの 1 級の水酸基と共有結合を形成して染着するが、このとき水との競合反応も一部起こっており⁴⁾、それは加水分解物となり繊維へ付着している。この加水分解物をはじめとした未染着の染料を取り除く工程がソーピングである。

本研究では、このソーピング工程を 5 回行ったが、Cyan のみ高い K/S 値であったことから、水と反応した加水分解物のセルロース繊維に対する親和性が強く、直接染料のように繊維へ染着している可能性が考えられる。これについての詳細は今後の検討課題である。

4. まとめ

インクジェット捺染の前処理において、各種主要薬剤が発色性と尖鋭性に与える影響について検討した。結果を以下にまとめる。

- 1) 糊剤の種類により発色性、尖鋭性は異なり、目的に応じて使い分ける必要がある。今回、スクリーン捺染ではあまり使われないことがないメチルセルロースが IJ 捺染前処理において有用であることが新たに発見できた。
- 2) 糊剤の濃度は発色性に影響を与え、濃度が高いほど、表面染着しやすくなるが、糊剤の粘度は発色性には影響を与えない。前処理には低粘度の糊剤を高い濃

度で配合することが好ましい。

- 3) MCT 型染料にはアルカリ感受性があり、アルカリ濃度の向上とともに、表面染着濃度は向上するが、高濃度では一部の染料が表面染着濃度の低下を引き起こすため注意が必要である。
- 4) 尿素は染料と繊維との化学反応に直接関与しているわけではないが、適切な反応場を形成するための必須因子である。尿素濃度が高いとき、浸透率が高くなりすぎ、染着濃度の低下を引き起こすため、適切な尿素濃度を選択する必要がある。

参考文献

- 1) 森本國宏：繊維機械学会誌, **65**, 86 (2012)
- 2) 安藤靖子：染料と薬品, **39**, 41 (1994)
- 3) 解野誠司 他：加工技術, **37**, 570 (2002)
- 4) 駒城素子 他：繊維学会誌, **29**, 546 (1973)