

# 絹のデジタル捺染における色再現向上の検討 —反応染料染色における前処理が与える影響について—

製品化・人材育成支援グループ 向井 俊博

## 要旨

京都市内において絹織物のデジタル捺染(インクジェット捺染)には、反応染料が主として利用されている。反応染料を用いた絹織物の有版捺染については様々な報告があり、アルカリ種、アルカリ濃度、尿素など染色助剤が発色性に影響を与えることが知られている。一方、インクジェット捺染では上記の助剤を含む前処理が重要な役割を担っているが、研究報告は少なく、前処理液中の助剤と発色性の関係は不明瞭であった。昨年度、羽二重16匁(JIS添付白布)に対して、助剤のアルカリ種及びその濃度の影響を検討し、条件により発色性が大きく異なることを明らかにした。

今年度は発色性に及ぼす前処理液のアルカリ種、アルカリ濃度、ならびに尿素の効果について検討し、絹織物のインクジェット捺染に適するアルカリ種とその濃度、ならびに尿素濃度に関する知見を得た。

キーワード：インクジェット、デジタル捺染、捺染、前処理、反応染料、絹、シルク

## 1. はじめに

京友禅では、型友禅、手描友禅、機械捺染、インクジェット捺染の4つに生産方法が大別されている。昨今、インクジェット捺染の生産割合が高くなっており、京友禅協同組合連合会調査報告書では、全生産量の25.5%、振袖の77.5%にまで拡大している<sup>1)</sup>。このインクジェット捺染は、反応染料を使用して染色しており、型友禅や機械捺染が主に酸性染料を使用している点で大きく異なる。

有版捺染で行う反応染料の染色は、染料と発色を促進するアルカリ剤、尿素などを添加した高粘度の色糊を印捺する。色糊中に含まれるアルカリ剤や尿素が発色に与える影響については調べられており、様々な報告が挙げられている<sup>2)</sup>。一方、インクジェット捺染は、高粘度の液体やアルカリ剤、尿素を印捺できないため、別工程の前処理工程でこれらの薬剤を生地へ付与する必要がある。これまで絹の反応染料染色の前処理について有益な技術報告や特許情報がなく、前処理工程は事業所の経験によるところが大きかった。

前報<sup>3)</sup>では、前処理剤中のアルカリ種2種とその濃度を変化させ、被染物の発色性に与える影響について検討した。その結果、アルカリ種により発色性へ与える影響が著しく異なっていることがわかった。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験材料、インクジェット捺染方法

前報と同様のインクや試薬を使用し、同様の印刷条件で印捺した<sup>3)</sup>。

### 2.2 前処理方法

絹織物を表1、2、3に示す前処理液中へ含浸後、パッダー(辻井染機 ニューマチックマングルVPM-1SUS-450N型)を使用し、ピックアップ率が約 $81 \pm 2\%$ となるように付与した。その後、60℃で3分間乾燥後、さらに25℃で1日乾燥した。

表1では尿素濃度による影響を確認した。なお、前報の検討結果から炭酸水素ナトリウム濃度を1.5wt%一定条件下で最適な尿素濃度の検討を行った。表2では炭酸水素ナトリウムによる影響、表3では酢酸ナトリウムによる影響を確認し、アルカリ種及びその濃度の最適化の検討を行った。

### 2.3 蒸熱処理およびソーピング

スチーマー(辻井染機 HT-3-550型)を使用し、元圧0.1 MPa、蒸気量200 ℓ/min、スチーム温度102℃で10分間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、ドデシル硫酸ナトリウム1 g/ℓを溶解させた100℃のソーピング浴中で10分間のソーピングを3回行った。その後、水洗し、乾燥した。

### 2.4 pH測定

2.3にて蒸熱処理を行った生地について、生地重量の4倍の蒸留水にて1日浸漬し、その抽出液のpHをISFET電極(堀場製作所製)により測定した。抽出液に電極を浸漬し、測定値が一定になるまで静置後、3回測定し、その平均値をpHとした。

表1 前処理液の組成 (尿素濃度が異なる)

	A	B	C(H)	D	E	F
アルギン酸ナトリウム 300cps/wt%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
尿素/wt%	0	5	10	15	20	25
炭酸水素ナトリウム/wt%	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
塩素酸ナトリウム/wt%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

表2 前処理液の組成 (炭酸水素ナトリウム使用)

	G	H	I	H	K	L	M
アルギン酸ナトリウム 300cps/wt%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
尿素/wt%	10	10	10	10	10	10	10
炭酸水素ナトリウム/wt%	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3
塩素酸ナトリウム/wt%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
参考：前処理液のpH	7.2	8.72	8.75	8.85	8.61	8.67	8.99

表3 前処理液の組成 (酢酸ナトリウム使用)

	N(G)	O	P	Q	R	S	T
アルギン酸ナトリウム 300cps/wt%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
尿素/wt%	10	10	10	10	10	10	10
酢酸ナトリウム/wt%	0	1	2	3	4	5	6
塩素酸ナトリウム/wt%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
参考：前処理液のpH	7.2	7.7	7.94	7.95	8.07	7.97	7.94

## 2.5 測色

分光測色計(コニカミノルタ CM2600-d)により、蒸熱処理およびソーピング処理が完了した布帛を測色し、最大吸収波長λ maxにおける表面染着濃度 (K/S値) を Kubelka-Munk の式より計算し評価した。前処理1条件につき、測定径φ8mmにて5点測定し、その平均値を求めた。

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

R=分光反射率      K=材料の吸収係数

S=散乱係数

## 3. 結果及び考察

### 3.1 尿素濃度が表面染着濃度に与える影響

表1の前処理A～Fを行い、インクジェット評価装置にて印刷後、K/S値に与える影響について検討した。結果を図1に示す。

尿素濃度0～10wt%では、尿素濃度が高くなるとともに、K/S値は大きくなるが、尿素濃度10wt%以上では、Magentaを除く3種のインクのK/S値は低くなった。なお、前報と比較すると、尿素濃度5wt%では、全

体的にK/S値が低下しているが、生地の保管条件(環境要因)による水分率が異なったためと考えられる。尿素は、酢酸ナトリウムよりも吸湿しやすい助剤である。15wt%以上では、Magentaを除く3種のインクはすべてブリードしており、特にBlackはブリードが発生しやすい。参考に、蒸気処理直後の前処理S(尿素濃度20wt%)の試験片を図2に示す。

ブリードのしやすさはBlack、Cyan、Yellow、Magentaの順であり、Magentaはブリードが起これにくかった。

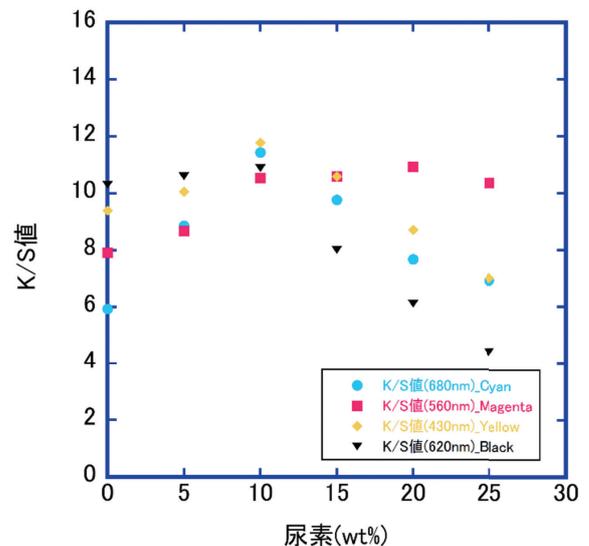


図1 尿素濃度が表面染着濃度に与える影響

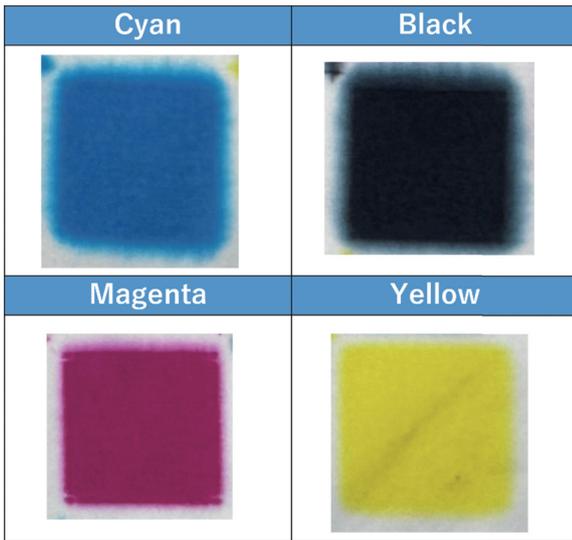


図2 蒸気処理直後の前処理E(尿素濃度20wt%)の試験片響

この傾向は、尿素濃度10wt%以降のK/S値の低下傾向と合致している。

実際の生産においては、前処理剤組成の変動や後処理時の環境因子などにより、生地に発生する凝縮水量が変動する。この変動はインク種によっては表面染着濃度の差として現れるため、これが発色ブレの原因となっている可能性がある。

### 3.2 アルカリ種、アルカリ濃度及びpHが表面染着濃度と与える影響

表2の前処理を行い、インクジェット評価装置にて印刷後、K/S値と与える影響について検討した。前処理G～Mの炭酸水素ナトリウム濃度、生地抽出液のpH、表面染着濃度の関係を図3に示す。

前処理剤に含まれる炭酸水素ナトリウムは蒸熱処理により、分解され炭酸ナトリウムになる。これが生地上に発生した凝縮水をアルカリ性に変える。生地抽出液のpHは炭酸水素ナトリウム濃度とともに上昇し、アルカリ濃度1.5wt%でpH10程度となり、それ以降はゆるやかに上がっている。Cyanは炭酸水素ナトリウム濃度0wt%においても繊維と反応し、炭酸水素ナトリウム濃度が上がると、ややK/S値が上昇し、1.5wt%以降はあまり変化がない。他の3種のインクに関しては、炭酸水素ナトリウム濃度1.5wt%、pH10まではK/S値は上昇するが、それ以上の濃度では、あまり大きな変化はない。炭酸水素ナトリウムは添加量が多すぎると、生地の黄変を引き起こすため、必要最低限の量である必要がある。本研究におけるインクの印刷量 $12\text{m}^2/\text{m}^2$ においては、炭酸水

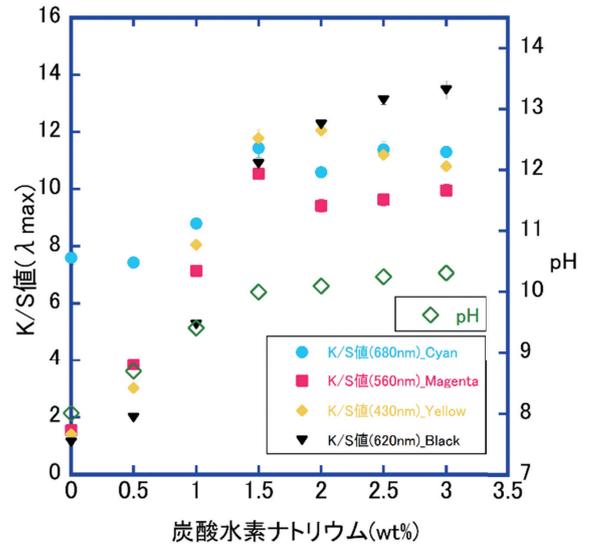


図3 炭酸水素ナトリウム濃度が表面染着濃度及びpHと与える影響

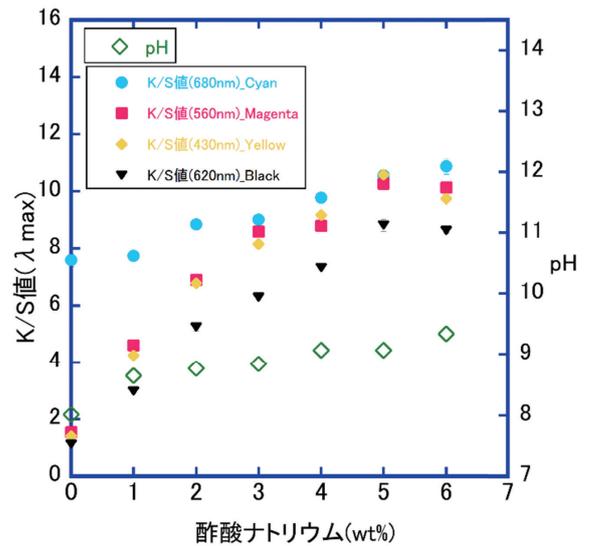


図4 酢酸ナトリウム濃度が表面染着濃度及びpHと与える影響

素ナトリウム濃度1.5～2.0wt%が適すると考える。

次に、表3の前処理について同様の実験を行った。前処理N～Tの酢酸ナトリウム濃度、生地抽出液のpH、K/S値の関係を図4に示す。

生地抽出液のpHは酢酸ナトリウム濃度に応じて、緩やかに上昇している。炭酸水素ナトリウムと比較すると、pHは約1低い。炭酸水素ナトリウムの結果と合わせて考えると、Cyanは他の3種のインクと比べて、発色のpH依存性は低い、もしくは、より低いpHで発色することが示唆される。他のインクについては、酢酸ナトリウム濃度に応じてK/S値が上がり、pH9以降は大きな変化はなかった。炭酸水素ナトリウムの結果と比較して

BlackのK/S値だけが低い理由は、蒸気処理中にブリードし、生地裏側や柄の際に泣き出したためである。前処理Mと前処理Qの蒸気処理、洗浄後の試験片を図5、図6に示す。

炭酸水素ナトリウムをアルカリとして使用する前処理Mの生地は、いずれのインクにおいてもブリードは発生していない。前処理Qの各生地を確認すると、インク種によってブリードのしやすさが異なっていることがわかる。

Blackはブリードしやすいが、Magentaはブリードがあまり発生していない。酢酸ナトリウムは吸湿しやすい助剤であり、蒸気処理中に水分を吸収し、生地に過剰な凝縮水を発生させる。インク種によって発生した凝縮水における移動のしやすさが異なり、このようなことが発

生していると考えられる。なお、酢酸ナトリウム濃度の増加に伴い、反応促進によるK/S値の上昇、染料の裏通り向上によるK/S値の上昇、ブリードによるK/S値の低下が引き起こされる。これらの中でK/S値を上昇させる効果が低下させる効果を上回り、酢酸ナトリウム濃度の増加に伴い、K/S値が上昇傾向にあると考える。

なお、酢酸ナトリウムに関しては、4wt%で前処理液の不透明化、5wt%から成分のわずかなゲル化が発生している。ブリードの発生しやすさを合わせて考慮すると、インクジェット捺染におけるアルカリ剤は炭酸水素ナトリウムが適すると考える。

#### 4. 結論

絹織物に対する反応染料のインクジェット捺染において、前処理及びpHが与える影響について検討した。結果を以下にまとめる。

- 1) 反応染料によるインクジェット捺染では、炭酸水素ナトリウムが発色性、ブリードの観点から優れている。酢酸ナトリウムは濃度アップと共にすべてのインクで発色性が向上するため、安定性、色ブレ防止の点で優れるが、ゲル化やブリードに注意が必要である。
- 2) インク種によっては蒸気処理中のブリード(生地に発生した凝縮水による移動)のしやすさに違いがある。染料の親和性以外にも染料の溶解度が影響している可能性がある。
- 3) 尿素は、適切な添加量であれば表面染着濃度を上げる効果がある。
- 4) 蒸熱処理後、生地抽出液のpHを調べた結果、炭酸水素ナトリウムは酢酸ナトリウムよりもpHが高かった。また、炭酸水素ナトリウムは、濃度1.5~2.0wt%で発色に必要な条件を満たすことが分かった。
- 5) Cyanは発色のpH依存性は低い、もしくは、より低いpHで反応することが分かった。

#### 参考文献

- 1) 京友禅協同組合連合会：“令和5年度京友禅京小紋生産産量調査報告書”，p.14 (2024).
- 2) 武部猛：“捺染の基礎と実際”，p. 202, 繊維社(1990).
- 3) 向井俊博：京都市産業技術研究所研究報告，No.13,p. 22-23 (2023).

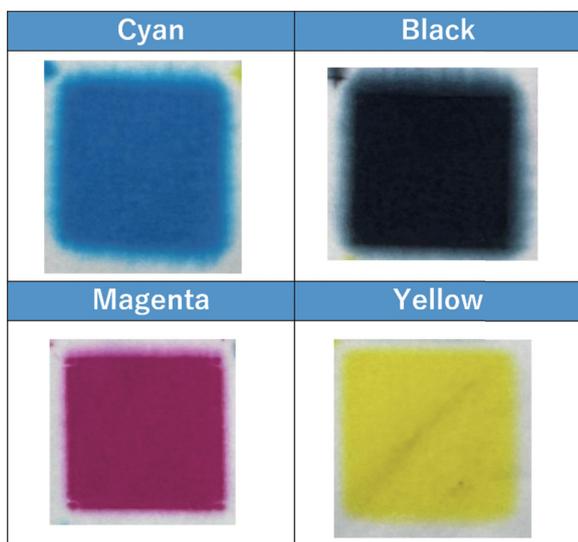


図5 蒸気処理、洗浄後の前処理Mの試験片

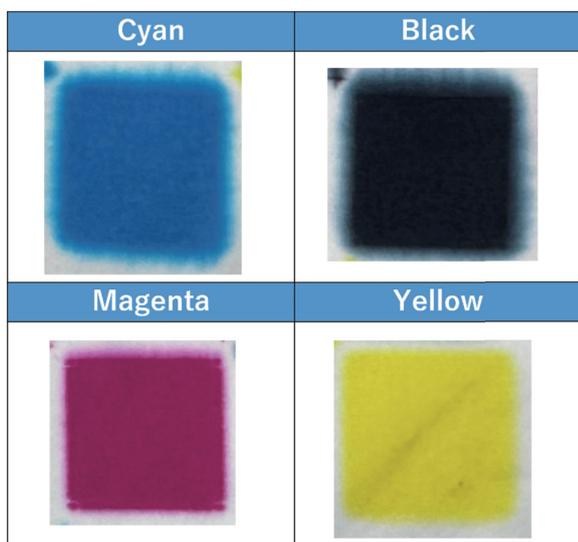


図6 蒸気処理、洗浄後の前処理Qの試験片