

注染用防染糊材料の作用について

繊維高分子材料科 森田達弥 山崎利樹* 鈴木悠介 鈴木一之
武藤染工株式会社 武藤真和

On the effect of dyeing-resistant paste material for CHUSEN

Tatsuya MORITA, Toshiki YAMAZAKI, Yusuke SUZUKI, Kazuyuki SUZUKI and Masakazu MUTO

CHUSEN is a dyeing technology using a dyeing-resistant paste. The paste prevents dyeing reaction from dye injected. The paste is manufactured by adjusting blending of bentonite, rice flour, zinc salts and seaweed. But, it has two problems. First, zinc is an environmental regulation substance. Second, manufacturing cost of the paste is unstable due to fluctuation of seaweed harvesting amount. To solve these problems, we searched for alternative materials of zinc and seaweed. As a result, we found aluminum as an alternative material for zinc, polyvinyl alcohol as an alternative material for seaweed. We made dyeing-resistant paste blending these alternative materials, rice flour and attapulgite. It has good dyeing-resistant property.

Keywords : CHUSEN, dyeing-resistant paste

キーワード：注染、防染糊

1 はじめに

注染とは、布帛に型置きした防染糊で硫化染料等の染色反応を阻止する染色技法である。

防染糊は、職人の経験を基に、亜鉛塩、海藻、もち粉、上白粉、ベントナイト等の材料を配合し、防染性、糊置き作業性、脱糊性等が求められている。防染性は、亜鉛塩等が染料を凝集して染着を防ぐ化学防染性とベントナイトが染料の侵入を防ぐ壁を形成する物理防染性がある。糊置き作業性は、ヘラで防染糊を布帛にスムーズに塗布できることと、塗布した糊の形が崩れない性能が求められている。また、染色後の水洗で完全に防染糊を除去することから、脱糊性が必要である。

現行の防染糊は、環境規制物質である亜鉛が用いられていることや、海藻が収穫量の変動で価格不安定となり製造コストを圧迫していることから、新たな防染糊の開発が事業者から求められていた。

本研究では、亜鉛塩による染料の凝集性、ベントナイトの膨潤抑制作用、特定の材料を非配合とした糊による染色試験を行う等して材料が持つ防染作用を確認した。また亜鉛塩や海藻の代替材料の検索を行い、検索した代替材料を用いた防染糊を試作して、新たな防染糊の開発に取り組んだ。

2 方法

2.1 防染糊の評価について

防染糊の防染性と糊置き作業性の評価方法について検討した。

(1) 防染糊の作製

防染糊の作製は現行の配合により、硫酸亜鉛七水和物（和光純薬工業㈱製 特級 以下「Zn」とする。）、海藻（大曾根海藻工業㈱製）、もち粉（東海澱粉㈱製）、上白粉（安達糊料㈱製）等の材料を80°Cの水に溶解し、温度を維持しながら30分混合した後、25°Cまで下げ、ベントナイト（関ベン鉱業㈱製）を加えて、所定重量になるように加水調整した（表1）。

表1 現行の防染糊配合

材料	配合比(%)
硫酸亜鉛七水和物	1.3
海藻	3.4
ベントナイト	27.6
上白粉	2.6
もち粉	4.5
水	60.5

(2) 染色試験による防染性評価

染液は、硫化染料（旭染料製造㈱製 Pure Blue

*) 現 企業局西部事務所

2R) と水流化ナトリウム（株伊藤染料商店製）各10gを1000mLの水に溶解した。酸化液は100mLの水に過酸化水素（和光純薬工業株製 一級）1.6gと酢酸（和光純薬工業株製 特級）3.2gを加えて調製した。

染色試験には、ポリプロピレンフィルム（ $t=0.2\text{mm}$ ）を切り抜いて作製した型を用いて布帛（表2）に防染糊を塗布し、その上に布帛を重ねて防染糊の塗布する操作を繰り返して5枚1組の試験布を調製して用いた。染色試験は、試作した染色装置（図1）の漏斗に布帛を5枚、次に防染糊を塗布した試験布、その上に布帛1枚を順に重ねて置いた。60°Cに加温した染液100mLを布帛の上から漏斗に注いで1分間静置後、1分間吸引し、次に吸引しながら酸化液200mLを注入だ。流水で試験布の防染糊を除去した後、常温で乾燥して試験布5枚の中央3枚の染色状態を目視で評価した。

表2 布帛

織物組織	糸番手		織密度(本/25.4mm)	
	タテ	ヨコ	タテ	ヨコ
平織	綿20 ^S	綿20 ^S	51	49

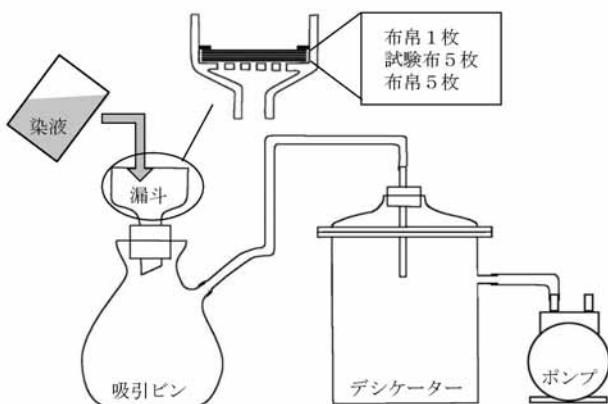


図1 染色試験装置模式図

(3) チキソトロピーインデックス（T.I.）による糊置き作業性評価

糊置き作業性は、ヘラで防染糊を布帛にスムーズに塗布できることと、塗布した糊の形が崩れない性能が求められるため、塗布する時は防染糊の粘度が低く、塗布後は形が崩れない粘度を維持することが望ましい。これは、せん断応力を受けた際に粘度が低下し、静置すると粘度が復元するチキソトロピー性と類似している。そこで、チキソトロピー性により評価するT.I.を糊置き作業性の評価とした。

T.I.を求めるため、表3に示した条件で粘度を測定

した。

表3 粘度測定条件

測定機器	VISCOMETER BL (東京計器株式会社製)
測定温度	24°C
ルータNo.	No.4
ルータの設置深さ	5 mm
試料口径	50mm

測定した粘度から、(1)式を用いてT.I.を算出した。

T.I.算出式

$$T.I. = (6 \text{ rpm時の粘度}) / (60 \text{ rpm時の粘度}) \cdots \cdots (1)$$

2.2 防染糊の材料の作用について

現行の防染糊の各材料と代替材料候補の防染作用を確認するため、各材料と代替材料候補による染料の凝集性とベントナイトの膨潤抑制作用を評価した。また、各材料の防染性、糊置き作業性との関係を確認するために、現行の防染糊から特定の材料を非配合とした糊を作製し、染色試験による防染性及びT.I.による糊置き作業性を評価した。

(1) 染料の凝集

現行防染糊の各材料の染料の凝集性を確認するため、Zn、海藻、もち粉、上白粉、ベントナイト等を1.0 wt%に調製し、80°Cで30分間加熱した後、25°Cまで冷却した。調整した溶液100gに硫化染料と水流化ナトリウム各0.2gを1Lの水に溶解した染液100mLを加えて混合して室温で2時間静置して染料の凝集状態を目視で確認した。

また、Znの代替材料候補とした硫酸アルミニウム14~18水和物（和光純薬工業株製 特級 以下「Al」とする。）、塩化カルシウム無水（和光純薬工業株製 一級 以下「Ca」とする。）、硫酸マグネシウム六水和物（和光純薬工業株製 特級 以下「Mg」とする。）は、静岡県浜松繊維工業試験場報告²⁾を参考に0.01、0.02、0.05、0.10wt%に調製して防染糊材料の試験と同様に染液を加え、Znによる染料の凝集状態と比較した。

(2) ベントナイトの膨潤抑制

現行防染糊の各材料、Znの代替材料候補としたAl、Ca、Mg、海藻の代替材料候補としたカチオンデンプン（日本食品株製 ネオタック40T）、グアガム（製造不明 LAMEPRINT DX-14）を水89mLに溶解して80°Cで30分間混合した。25°Cまで下げ、ベントナイト10.0gを分散して水で100gに調製し、室温下で2時間静置

して、ベントナイトの膨潤状態を目視で確認した。現行の防染糊材料は0.5、1.0wt%に調製し、Al、Ca、Mgは、0.05、0.10、0.20wt%に調製して同濃度のZnと比較した。カチオンデンプンやグアガムは海藻の配合量3.4wt%では粘度が高く評価しにくいため、海藻の1/10、1/4配合量となる0.34、0.85wt%に調製し、同濃度の海藻と比較した。対照試料には、水100mLにベントナイト10.0gを分散させた試料を用いた。

（3）防染糊における材料の作用確認

現行の防染糊において、特定の材料を非配合とした糊をそれぞれ作製し、染色試験及びT.I.を求めて材料の防染性、糊置き作業性を確認した。なお、ベントナイトは非配合と1.5倍量の糊を作製して評価した。なお、海藻はT.I.を低下させるため、海藻の代替材料にはT.I.の調整能力が求められる。そこで、海藻の代替材料候補であるグアガム、カチオンデンプンを水に分散し、T.I.を求めた。粘度測定は標準測定のルータ深さ、口径30mmの試料容器で測定した。なお、海藻は防染糊に配合している3.4wt%では粘度が低くT.I.が求めにくいためから5.0wt%で評価した。

2.3 代替防染糊について

Znと海藻の代替材料候補を用いた防染糊を作製し、防染性を評価した。

（1）代替防染糊の作製と評価

代替防染糊は、現行の配合を基準に、Znの代替材料候補であるAl、Ca、Mgと海藻の代替材料候補であるグアガム及びカチオンデンプンにもち粉、上白粉を加え、80°Cの水に溶解して温度を維持しながら30分間混合し、25°Cまで下げベントナイトを加えて、所定重量になるように加水調整した。作製した代替防染糊を使用して染色試験を行い、防染性を評価した。また、布帛と糊の密着性を向上させるため、捺染糊に用いるポリビニルアルコール（和光純薬工業株式会社製 重合度約1,500以下「PVA」とする。）とメチルセルロース（信越化学工業株式会社製 SM-25以下「MC」とする。）を代替防染糊に添加して染色試験を行い、防染性を評価した。

（2）ベントナイトの代替材料の検索

新たな防染糊を作製するため、ベントナイトの代替材料の検索を行った。ベントナイトの代替材料候補としてゼオライト（カネサン工業株式会社製 イズモゼオライト）、セピオライト（ネオライト興産株式会社製 ミラクレーP-200W）、アタパルジヤイト（ネオライト興産株式会社 MIN-U-GEL200）、珪藻土（ネオライト興産株式会社製）を選定し、水に分散し

た際の膨潤性の確認とT.I.を求め、さらにベントナイトの代替材料候補を用いた防染糊を作製して染色試験を行い、防染性を評価した。水による膨潤性の確認は、ベントナイトとベントナイトの代替材料候補を5wt%に調製して室温条件下で2時間静置して、目視で膨潤状態を確認した。T.I.は、ベントナイトとベントナイトの代替材料候補を20wt%に調整して、口径30mmの試料容器を使用して標準測定のルータ深さで粘度を測定して求めた。対照試料にはベントナイト及び代替材料候補水溶液に膨潤抑制作用があるZnを1.0wt%配合した試料を用いた。ベントナイトの代替材料候補を用いた防染糊は現行の配合を基準にZnの代替材料候補であるAl、もち粉、上白粉を80°Cの水に溶解して温度を維持しながら30分間混合し、25°Cまで下げアタパルジヤイトを加えて、所定重量になるように加水調整した。作製した防染糊を使用して染色試験を行い、防染性を評価した。また、防染糊の布帛との密着性及び保水力向上のためPVAを配合し、アタパルジヤイトの分散性を向上させるため、事前に水に分散・ゲル化したプリゲルを用いた防染糊を作製して染色試験を行い、防染性を評価した。

3 結果および考察

3.1 防染糊の評価方法

（1）染色試験による防染性の評価

図2に示したとおり、試作した染色装置で試験布に型どおりの染色をすることができた。

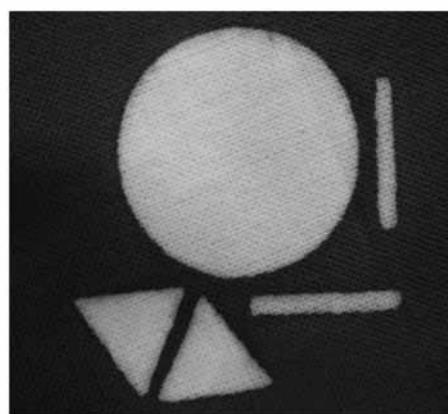


図2 染色した試験布

（2）T.I.による糊置き性の評価

現行の防染糊のT.I.を求めた結果、T.I.が5.64±0.51であったことから、この数値を標準的な糊置き作業性のT.I.とした（表4）。

表4 現行の防染糊の粘度とT.I. (n=8)

試料	粘度(mPa・s)		T.I.
	6rpm	60rpm	
測定値	21.5	3.88	5.64
標準偏差	±5.09	±1.12	±0.51

3.2 材料の防染作用の確認について

(1) 染料の凝集

図3及び4に示したとおり、Znは染料を凝集したが、もち粉や上白粉、海藻は染料を凝集しなかったことから、Znは防染性に寄与すると考えた。Alも染料を凝集したことから、Znの代替材料候補とした。



図3 各材料1.0wt%時の染料

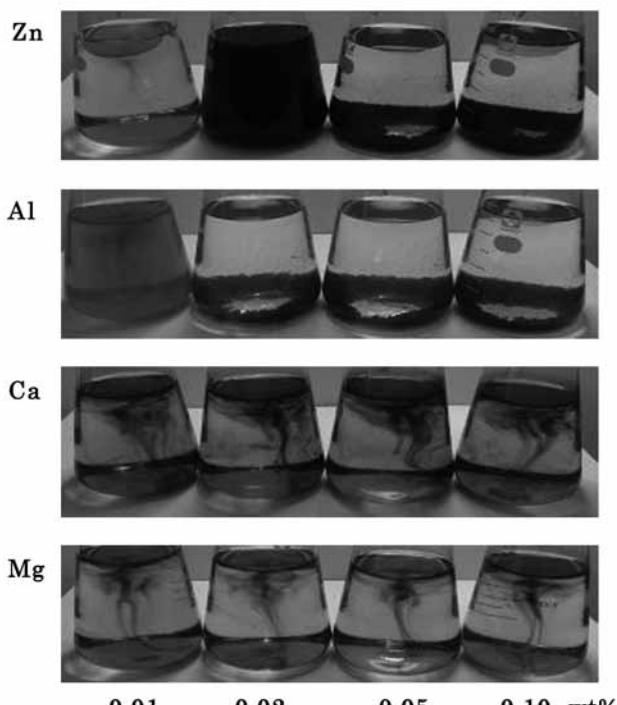


図4 Znの代替材料候補の染料凝集

(2) ベントナイトの膨潤抑制

図5～7に示したとおり、Znと海藻はベントナイトの膨潤抑制作用を確認できたが、もち粉と上白粉は確認できなかった。Al、Ca、Mg、グアガムもベントナイトの

膨潤抑制を確認できることから代替材料候補とした。

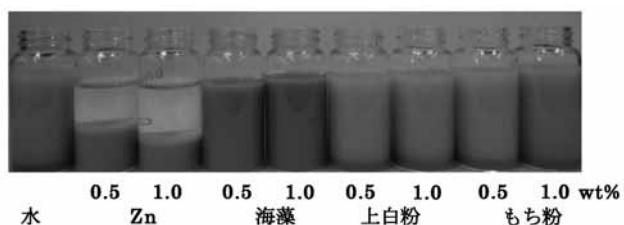


図5 各材料による弁とナイトの膨潤抑制

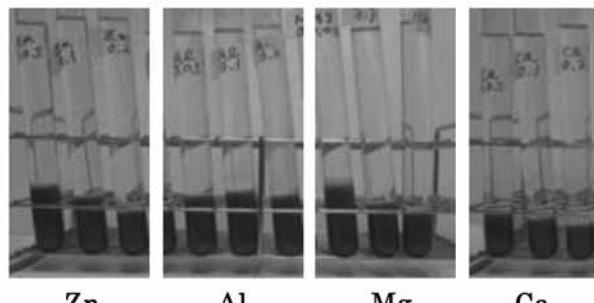


図6 Znの代替材料候補によるベントナイト膨潤抑制
左から0.05、0.10、0.20wt%

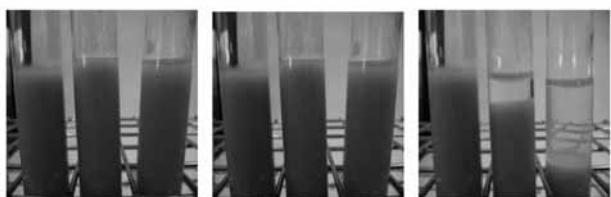


図7 Znの代替材料候補によるベントナイト膨潤抑制
左から0、0.17、0.43wt%

(3) 防染糊の材料の作用確認

染色試験の結果、Zn、海藻、もち粉が非配合の場合は防染性が低かったが、上白粉が非配合の糊は防染性に変化が見られなかった（図8）。また、ベントナイトが非配合の糊は防染性に変化は見られなかったが、ベントナイトの配合量を増加すると糊は防染性が低下した。このことから、Zn、海藻、もち粉、ベントナイトは防染性に作用し、上白粉は防染性に作用しないと考えた。ベントナイトが防染性を低下させる原因是、水でベントナイトが膨潤したことにより染料が侵入しやすくなつたことが考えられた。

海藻、上白粉、もち粉が非配合の糊のT.I.は現行の防染糊より高い値を示したが、ベントナイトを非配合とした糊は現行の防染糊よりもT.I.が低かった。Znが非配合の糊は差がなかった（表5）。この結果から、海藻、もち粉、上白粉、ベントナイトが糊置き作業性に寄与していると考えられたが、T.I.を上昇させたのはベントナ

イトだけであったことから、糊置き作業性に影響しているのはベントナイトと考えた。

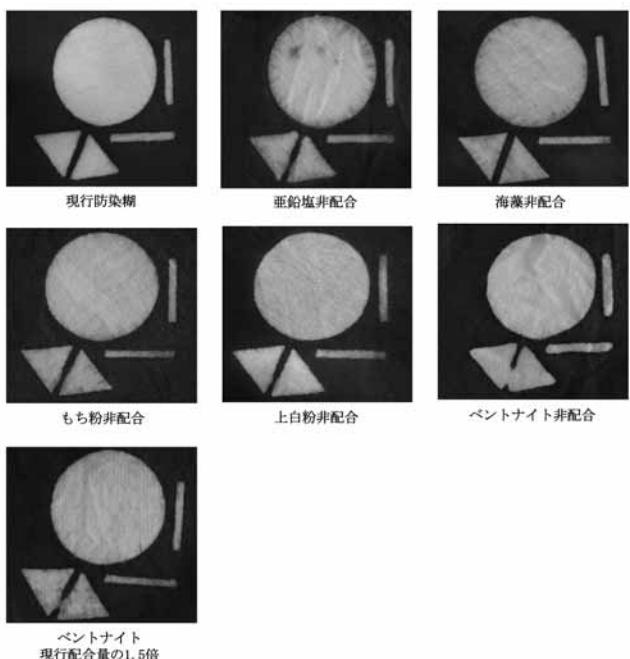


図8 各材料の防染作用の寄与

表5 各材料のT.I.への影響

糊	T.I.
現行の防染糊	5.64±0.51
Zn非配合	6.11
海藻非配合	7.39
ベントナイト非配合	3.00
上白粉非配合	6.23
もち粉非配合	6.21

グアガム、カチオンデンプンを水に分散し、T.I.を求めた結果、グアガムとカチオンデンプンを組み合わせることで、海藻と同程度のT.I.が得られたことから、グアガムとカチオンデンプンの組み合わせで防染糊のT.I.を調整することができた（表6）。

表6 海藻と海藻の代替材料候補のT.I.

材料	配合比(wt%)	T.I.
海藻	5	2.63
カチオンデンプン	5	1.59
グアガム	5	2.96
カチオンデンプン グアガム	3.9 2.3	2.57

3.3 代替防染糊について

(1) 代替防染糊の作製と評価

ZnをAl、Ca、Mgに、海藻をグアガム及びカチオン

デンプンに代替した防染糊を作製して染色試験を行った結果、防染性は低かった（図9）。防染性が低かった原因是、布帛と糊の密着が悪く染料が侵入したためと考えた。PVAとMCを防染糊に添加して染色試験を行ったが、現行の防染糊の防染性までは改善しなかった（図10）。

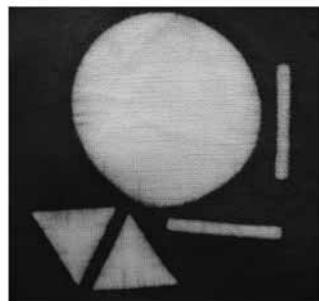


図9 Znと海藻を代替した糊の染色試験結果

ZnをAl、Ca、Mgに代替。海藻をグアガム、カチオンデンプンに代替。

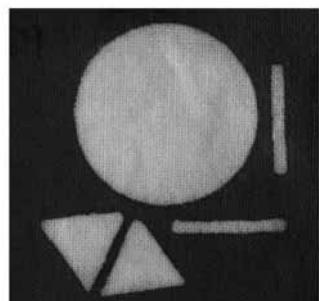


図10 PVAとMCを添加した糊の染色試験結果

ZnをAl、Ca、Mgに代替。海藻をグアガム、カチオンデンプンに代替。密着性を改善するためPVA及びMCを配合。

(2) ベントナイトの代替材料の検索

試験の結果、アタパルジヤイトはベントナイトよりも高いT.I.を示したが、ゼオライトとセビオライト、珪藻土はT.I.が低かったことから、ベントナイトの代替材料候補から除外した（表7）。膨潤試験でアタパルジヤイトは2時間静置しても膨潤しないことが確認されたことから、アタパルジヤイトは海藻、グアガム、Ca、Mg等の膨潤抑制材料が不要であると考えた（図11）。

表7 ベントナイトの代替材料の候補水溶液T.I.

鉱物名	濃度(wt%)	T.I.
ベントナイト	20	6.31
ゼオライト	20	5.33
セビオライト	20	4.24
アタパルジヤイト	15 20	7.74 検出上限
珪藻土	20	検出下限

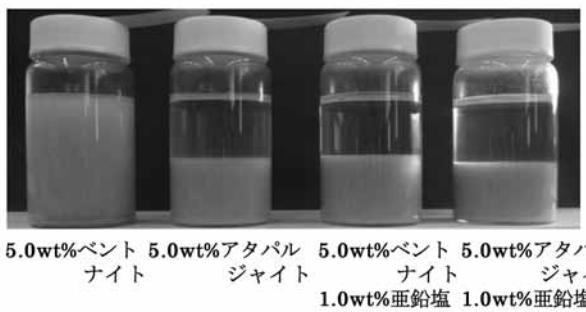


図11 アタパルジャイトの水膨潤性

Alとアタパルジャイトで海藻を配合しない防染糊を作製し染色試験を行った結果、「にじみ」が発生した(図12)。これは、アタパルジャイトが水に分散しにくいため、水が分離して防染性が低下したことと海藻を配合しなかつたことで、防染糊の密着性と保水力が低下したためと考えられた。

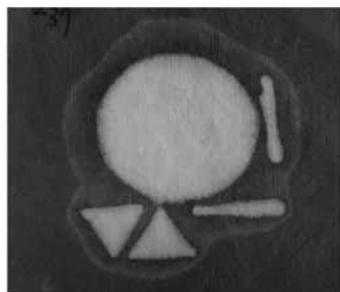


図12 アタパルジャイトを用いた染色試験

ZnをAlに代替。海藻非配合。ベントナイトをアタパルジャイトに代替。

防染糊の布帛との密着性及び保水力向上のためPVAを配合し、アタパルジャイトの分散性を向上させるため、事前に水に分散・ゲル化したプリゲルを用いて作製した防染糊は、染色試験で「にじみ」も確認されず防染性も良好でT.I.も現行防染糊と同程度の糊置き作業性を示していた(図13)。

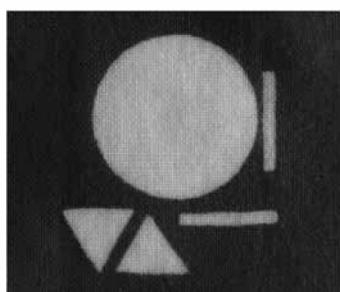


図13 開発品の染色試験結果

4 まとめ

亜鉛塩及び海藻の防染性への寄与が確認でき、Znと海藻、ベントナイトの代替材料を検索し、防染性が良好で糊置き作業性に優れた防染糊を開発することができた。

参考文献

- 1) 大場洋一 他 : プリント配線板関連材料, 「レオロジー工学とその応用技術」, 初版 (株フジ・テクノシステム, 東京), 中江利昭 監修, pp747-748 (2001) .
- 2) 小杉敏巳 : 染色排水汚濁因子の低減に関する研究, 静岡県繊維工業試験場報告, 13, 55-61 (1975) .