

合成皮革の家庭染色について（第2報）

反応性染料による染色

古元千鶴子

I 緒言

合成皮革染色用の市販染料では、耐水、摩擦、および日光堅ロウ度などの、染色堅ロウ度が低いので、前報¹⁾ではこの問題をとりあげ、諸堅ロウ度を向上させる対策として、第1に含金染料、塩基性染料、酸性染料で染色し、さらに第2に染色後の布上にラッカーツリートメントを行なった結果、染料の選択と染色後の塗布処理により、かなり効果があると認められた。本報では、反応性染料をとりあげ試験検討を行なってみたので、その結果を報告する。

II 実験方法並びに結果

Ⅰ 1. 供試布

カブロンAタイプ $4cm \times 4cm$

Ⅰ 2. 染 料

Mikacion Brill. Yellow 6GS

Mikacion Brill. Red 2BS

Mikacion Brill. Blue 4B

Ⅰ 3. 染色方法および結果

Ⅰ 3.1. 浸染

(1) 染料濃度比較実験

染色条件

染料濃度 1, 2, 3, 5, 10, % (o.w.f)

硫酸ソーダ 30 g/l (10 g/l ずつ3回添加)

炭酸ソーダ 5 g/l

浴比 1 : 30

温度 25°C

染浴のpH 11

染色時間 第1表に示す。

第1表 浸染の染色時間

| | | | | | | | | |
|---|-----|---|-----|---|-----|---|-----|---|
| ↑ | 10分 | ↑ | 10分 | ↑ | 10分 | ↑ | 60分 | ↑ |
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |

\downarrow Na₂CO₃ 5g/l
 \downarrow Na₂SO₄ 10g/l
 \downarrow Na₂SO₄ 10g/l

染料, 可染物, Na₂SO₄ 10g/l

↓ 水洗, 自然乾燥

結 果

官能テストの結果、染料濃度の増加に伴って、染色濃度も増加してきている。そこで次に最も濃く染まった染料濃度10%のもとで、硫酸ソーダの濃度を高めて対照実験を行なってみた。

(2) 染色濃度10%における硫酸ソーダの濃度比較実験

染色条件 第2表に示す。

第2表 濃度比較の染色条件

| 条件 | 濃度比較 | |
|-----------|-----------------|-----------------|
| 染 料 濃 度 % | a | b |
| 硫酸ソーダ g/ℓ | 10 | 10 |
| 炭酸ソーダ g/ℓ | 60(20g/ℓずつ3回添加) | 30(10g/ℓずつ3回添加) |
| 浴 比 | 5 | 5 |
| | 1:30 | |

染色温度、時間は(I)と同じ

結 果

染色濃度はa, bともあまり差がないが、少し a に斑ができる。よって実験(1), (2)の結果から、浸染法では b (染色濃度 10%, Na_2SO_4 30g/ℓ, Na_2CO_3 5g/ℓ) の処方が適していると思われる。

Ⅲ 3.2. 刷毛染め

染色条件

第3表のように1~8まで条件を変えて刷毛染めを行なった。

第3表 刷毛染め染色条件

| 条件 | 試験番号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-----------|------|----|----|----|----|----|----|----|---|
| 染 料 濃 度 % | 10 | 10 | 10 | 10 | 20 | 20 | 20 | 30 | |
| 硫酸ソーダ g/ℓ | | 30 | | | | | | | |
| 炭酸ソーダ g/ℓ | 25 | 25 | | 25 | 25 | | 25 | 25 | |
| 98% 酢 酸 滴 | | | 2 | 2 | | 2 | 2 | | |

染 色 法

染料2cc, 硫酸ソーダ0.5cc, 酢酸2滴を混合し、刷毛塗りを5分間行なった後、10分間自然乾燥する。次に炭酸ソーダを50回まんべんなく刷毛塗り後、水洗して定温乾燥器を使って、60~70°Cにて30分間、熱風乾燥した。

結 果

- ① 浸染と比較すると、刷毛染めは斑ができやすい条件ではあるが、98%酢酸溶液を2滴添加により、均染性を向上することができた。
- ② No.5, No.7を比較すると、No.7は染色濃度が低かったが、色相は綺麗で、均染性がよいことが判明した。
- ③ 染料濃度を、10, 20, 30%と変えて、それらの染色濃度にはあまり差異がなかった。
- ④ 試験中、試験番号3 (染料濃度10%, 98% CH_3COOH 2滴), 4 (染料濃度10%,

Na_2CO_3 25%, 98% CH_3COOH 2滴) および No.7 (染料濃度 20%, Na_2CO_3 25%, 98% CH_3COOH 2滴) が好結果であり、対比する意味で、No.5 (染料濃度 20%, Na_2CO_3 25%) も加えて、Ⅳ. で示すように染色堅口度試験を行なった。

Ⅲ. 3. なっ染

(1) 尿素溶液濃度比較実験

染色条件

| | |
|----------|---------------------|
| 染 料 | 0.25 g |
| 尿 素 | 10, 30, 50, 100 g/l |
| アルギン酸ソーダ | 100 g/l |
| 重炭酸ソーダ | 50 g/l |

染色法

染料を濃度の異なる尿素溶液それぞれ 5 cc でとかしたのち、これをアルギン酸ソーダに加え、よく攪拌し、印捺直前に重炭酸ソーダ 3 cc を添加して捺染した。²⁾ これを 80°C の定温乾燥器中で乾燥させ、水洗した。

結果

全体に染色が濃くできあがっていた。特に尿素溶液濃度が 30 g/l の時、染色濃度が最高となった。

(2) 重炭酸ソーダ濃度比較実験

次に、この 30 g/l 尿素溶液のもとで、重炭酸ソーダの濃度を変えて実験してみた。

染色条件

| | |
|----------|--------------------|
| 染 料 | 0.25 g |
| 尿 素 | 30 g/l |
| アルギン酸ソーダ | 100 g/l |
| 重炭酸ソーダ | 10, 20, 40, 80 g/l |

染色法

前記と同じ

結果

重炭酸ソーダの濃度変化による差異はあまりでなかった。したがって重炭酸ソーダの濃度は、10~20 g/l が適当ではないかと考えられる。

Ⅲ. 1. 浸染、Ⅲ. 2. 刷毛染、Ⅲ. 3. なっ染の3方法で染色してみたが、染色方法によって同じ染料でも染色の色合いが違うことが分った。まだ実験をおし進めれば、よい結果を期待できると思う。しかし家庭染色でも、ろうけつ染めを主目的とした合成皮革の染色においては、浸染、なっ染は困難と考えられ、そこで刷毛染めにしづり刷毛染めの堅口度試験に取り組んだ。

Ⅳ. 刷毛染めの堅口度試験並びに結果

染色条件

Ⅲ. 2. 刷毛染めの染色条件の試験番号の、3, 4, 5, 7 をとりあげて、堅口度試験をした。

第4表 刷毛染めの染色条件

| 条件 | 試験番号 | | | |
|-----------|------|----|----|----|
| | 3 | 4 | 5 | 7 |
| 染 料 濃 度 % | 10 | 10 | 20 | 20 |
| 炭酸ソーダ % | | 25 | 25 | 25 |
| 98% 酢 酸 滴 | 2 | 2 | | 2 |

染色法

Ⅱ 3.2. と同じ

Ⅲ 4.1. 試験機および試験法

Ⅲ 4.1.1. 測色

測定機は、日立自記分光光度計EPR-2型、島津自記分光光度計RC-3型により極大吸収波長における反射率を測定し、R∞とK/Sとの関係係数表³⁾より換算した。

Ⅲ 4.1.2. 摩擦に対する染色堅ロウ度試験方法

JIS L-0846により、試験片および摩擦用綿布（乾燥および100%湿潤）を標準状態に4時間以上放置した後、学振形摩擦試験機にかける。試験片を試験台で摩擦用白綿布をつけ、摩擦子の接触面に接するようにそれぞれ取付け200gの荷重で、試験片10cmの間を毎分30回往復の速度で100回往復摩擦した。試験後、汚染用グレースケールを用いて堅ロウ度を判定した。

Ⅲ 4.1.3. 耐光堅ロウ度試験方法

JIS L-1044による。カーボンアークライト法により40時間照射した後、標準青色染布（ブルースケール）と比較し堅ロウ度を判定した。

Ⅲ 4.1.4. 耐水堅ロウ度試験方法

イ. JIS L-1079 5.24.2はっ水度A法（スプレー法）に準じて、はっ水度試験装置を用い行なった。試験片を枠にとり付けスプレーの中心を枠の中心と一致させ、水500mlをロートに注入し、これを試験片上に散布し、試料を乾燥した後、測定機によりK/S値を求め判定した。

ロ. JIS L-1049染色物および染料の耐水堅ロウ度試験法により行なった。試験は染色布と添付白布を縫い合わせたものを、1時間常温水に浴比1:20で浸漬し乾燥後、変退色および汚染の堅ロウ度を各々のグレースケールを用いて判定した。

Ⅲ 4.2. 結果

刷毛染めにおける染色堅ロウ度試験（染色、摩擦、耐光、耐水）を行なった結果を表にまとめると、次のようになる。

第5表の1 堅ロウ度試験の結果

単位：級

| 試験番号 | 染料名 | 摩擦堅ロウ度 | | | | 耐光堅ロウ度 | 耐水堅ロウ度（浸漬法） | | | | |
|------|----------------------------|--------|-----|------------|----|--------|-------------|------------|-----|-----|--|
| | | 無塗布 | | ラッカーコーティング | | | 無塗布 | ラッカーコーティング | | | |
| | | 乾燥 | 湿潤 | 乾燥 | 湿潤 | | 変退色 | 汚染 | 変退色 | 汚染 | |
| 3 | Mikacion Brill. Yellow 6GS | 5 | 3 | 5 | 5 | 6~7 | 4~5 | 4~5 | 5 | 4 | |
| | Mikacion Brill. Red 2BS | 5 | 1~2 | 5 | 5 | 5~6 | 2~3 | 2~3 | 5 | 4~5 | |
| | Mikacion Brill. Blue 4B | 5 | 2~3 | 5 | 5 | 6~7 | 3~4 | 1~2 | 5 | 4 | |
| 4 | Mikacion Brill. Yellow 6GS | 5 | 2~3 | 5 | 5 | 6~7 | 3~4 | 2 | 5 | 4 | |
| | Mikacion Brill. Red 2BS | 5 | 1~2 | 5 | 5 | 5~6 | 1~2 | 3 | 5 | 4 | |
| | Mikacion Brill. Blue 4B | 5 | 1~2 | 5 | 5 | 6~7 | 4 | 1~2 | 5 | 4~5 | |
| 5 | Mikacion Brill. Yellow 6GS | 5 | 1~2 | 5 | 5 | 6~7 | 4 | 4~5 | 5 | 3~4 | |
| | Mikacion Brill. Red 2BS | 5 | 1~2 | 5 | 5 | 5~6 | 3 | 4 | 5 | 4 | |
| | Mikacion Brill. Blue 4B | 5 | 1 | 5 | 5 | 6~7 | 4 | 2 | 5 | 3~4 | |
| 7 | Mikacion Brill. Yellow 6GS | 5 | 2 | 5 | 5 | 6~7 | 3~4 | 2~3 | 5 | 4~5 | |
| | Mikacion Brill. Red 2BS | 5 | 1~2 | 5 | 5 | 5~6 | 1~2 | 2~3 | 5 | 4 | |
| | Mikacion Brill. Blue 4B | 5 | 2 | 5 | 5 | 6~7 | 1~2 | 2 | 5 | 4 | |

第5表の2 堅ロウ度試験の結果

| 試験番号 | 染 料 名 | 波 長 $m \mu$ | 測 定 値 | 染色布 | 耐水堅ロウ度(スプレー法) | |
|------|----------------------------|----------------|-------|------|---------------|--------|
| | | | | | 無塗布 | ラッカ一塗布 |
| 3 | Mikacion Brill. Yellow 6GS | 440 | 反射率 | 6.6 | 12.1 | 8.4 |
| | | | K/S値 | 6.6 | 3.2 | 5.0 |
| | Mikacion Brill. Red 2BS | 520 | 反射率 | 4.6 | 6.7 | 4.3 |
| | | | K/S値 | 9.9 | 6.5 | 10.7 |
| 4 | Mikacion Brill. Blue 4B | 620 | 反射率 | 4.3 | 5.9 | 4.8 |
| | | | K/S値 | 10.7 | 7.5 | 9.4 |
| | Mikacion Brill. Yellow 6GS | 440 | 反射率 | 6.0 | 8.0 | 4.6 |
| | | | K/S値 | 7.4 | 5.3 | 8.5 |
| 5 | Mikacion Brill. Red 2BS | 520 | 反射率 | 4.1 | 4.8 | 4.2 |
| | | | K/S値 | 11.2 | 9.4 | 10.9 |
| | Mikacion Brill. Blue 4B | 620 | 反射率 | 5.9 | 7.0 | 6.2 |
| | | | K/S値 | 7.5 | 6.0 | 7.1 |
| 7 | Mikacion Brill. Yellow 6GS | 440 | 反射率 | 5.5 | 7.0 | 5.9 |
| | | | K/S値 | 8.1 | 6.2 | 7.5 |
| | Mikacion Brill. Red 2BS | 520 | 反射率 | 4.9 | 6.7 | 4.9 |
| | | | K/S値 | 9.2 | 6.5 | 9.2 |
| 7 | Mikacion Brill. Blue 4B | 620 | 反射率 | 4.5 | 4.0 | 3.7 |
| | | | K/S値 | 10.1 | 11.5 | 12.5 |
| | Mikacion Brill. Yellow 6GS | 440 | 反射率 | 7.5 | 10.0 | 5.6 |
| | | | K/S値 | 5.7 | 4.1 | 6.1 |
| 7 | Mikacion Brill. Red 2BS | 520 | 反射率 | 5.4 | 7.5 | 5.7 |
| | | | K/S値 | 8.3 | 5.7 | 7.8 |
| | Mikacion Brill. Blue 4B | 620 | 反射率 | 8.6 | 12.0 | 10.3 |
| | | | K/S値 | 4.9 | 3.2 | 4.0 |

Ⅱ 4.2.1. 摩擦堅ロウ度について

染料による堅ロウ度の差違について、乾燥時には、いずれの染料ともよく5級といふ結果を示しているが、湿潤状態においては、堅ロウ度の低下が認められる。しかしラッカ一塗布することにより、よい結果が得られ湿潤の向上が見られる。

Ⅱ 4.2.2. 耐光堅ロウ度について

試験した染料はいずれにおいても、日光堅ロウ度は平均して優れ、よい結果が表わされている。

Ⅱ 4.2.3. 耐水堅ロウ度について

- a. 浸漬法でラッカー無塗布をみると、前報の酸性、塩基性染料より向上し、よい結果がでている。なかに染料自体に弱いものも見受けられるのもある。ラッカー塗布した場合、いずれの染料も平均して堅ロウ度の向上が認められる。
- b. スプレー法の試験後、各種染料の脱落性を測色したその数値をみると、染料自体の耐水性にも差が認められるが、耐水堅ロウ度の低い染料でも、ラッカー塗布により耐水性を向上できるものと思われる。

III　ま　と　め

以上の各々の結果からみて、合成皮革の反応性染料による刷毛染めの堅ロウ度は、いずれも（No. 3, 4, 5, 7）大差がなく、鮮明度および均染性の点から配合は、染料濃度20%，98% CH₃ COOH 2滴，Na₂CO₃ 25% がよい処方であると考えられる。

前年度の含金染料、塩基性染料、酸性染料と以上の結果を比較すると、反応性染料は

1. 色が鮮明であり、耐光堅ロウ度に優れ、また摩擦堅ロウ度は乾燥・湿潤とも良好である。
2. 耐水堅ロウ度は幾分悪いが、ラッカー処理すれば、かなり向上する。したがって、1. 2と合わせて考えてみると室内装飾向きである。
3. 高濃度の染料を多量に要し、高価であり、また手間がかかるので、家庭染色としては不向きではないかと思われる。

終りに本研究にあたり、御指導いただいた岡山県工業試験場技術師前川義之氏および倉敷レイヨン岡山工場加工研究室那須野昭文博士、別所義雄、神原勲両研究員に深く感謝の意を表します。なお資料の寄贈いただいた日本化薬・三菱化成工業株式会社に御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 古元千鶴子：岡山県立短期大学研究紀要 第12号(1968)
- 2) 繊維技術研究社：繊維、9卷, P57(1957)
- 3) 福田保：色の測色と応用, P300
- 4) 日本化薬、三菱化成：MIKACION 染料による繊維素繊維の染色
- 5) 衣生活研究会：衣生活, 6, P50(1968)
- 6) 染色教育研究会編：染色, P103

昭和44年3月31日出稿