カプセル化分散染料のポリエステル布への染色特性

石川県工業試験場 沢野井康成
福井大学工学部 堀 照夫

Dyeing Properties of Capsules Containing Disperse Dyes into Polyester Fabrics

Yasunari Sawanoi^{*1} and Teruo Hori^{*2}

^{*1}Industrial Research Institute of Ishikawa, Ro-1 Tomizu-machi, Kanazawa 920-0223, Japan

^{*2}Faculty of Engineering, Fukui University, 3-9-1 Bunkyo, Fukui 910-8507, Japan

Abstract: Dyeing properties of micro-capsulated disperse dyes into poly (ethylene terephthalate)(PET) fabrics was investigated in terms of color depth K/S. Microcapsule dyes (MC-dye) were prepared by encapsulating both disperse dyes and ferromagnetic substance with acrylate resin. MC-dye deposited PET fabrics was dyed by heat-treatment ranging 170 – 210°C. It was found that ① K/S values were greatly higher when heated from both sides of fabrics, ② thickness of MC-dye layer on PET fabrics gave practically no difference in K/S values, ③ higher temperature treatment resulted in the effective color evenness in a short time, and ④ control of K/S was possible by adjusting heat-treatment time.

In addition, the comparison between the proposed MC-dye method and conventional high-pressure dyeing method revealed no difference in the light color fastness and the Munsell hue.

On the basis of the present results a heat-treating apparatus was constructed.

(Received 3 September, 2001; Accepted 18 September, 2001)

1. 緒 言

水を媒体とする染色方法では、水資源やエネルギーを大量消費する上、その排水処理対策が大きな課題 [1] となっている。このため、溶剤染色法 [2,3]、気相染色法 [4,5] や転写捺染法 [6-8] をはじめ、近年注目されている超臨界炭酸ガス染色法 [9,10] など、各種非水染色法の研究開発が行われてきた。

一方、筆者らは先に染料の昇華性を利用する染色方法として、昇華性染料と強磁性材を含有したマイクロカプセル (以下、MC-dye) を用いたポリエステルの乾式染色法を考案した [11]。これまでに、考案したフィルム巻層法を応用する昇華拡散試験方法 [12] により、MC-dye からの分散染料のPETフィルムへの拡散では、染料の昇華がカプセル化や強磁性材によってそれほど阻害されないことを報告してきた [12,13]。また、色素の昇華特性評価法として、ガスクロマトグラフィー法による分散染料の蒸気 (昇華) 圧測定および蒸発 (昇華) 熱算出についての検討を行ってきた [14]。

本報告では、磁性染色とその装置に関する基礎データを得る目的で、MC-dye を塗布したポリエステル白布を熱処

理した場合の染色特性について検討を行った。さらに、MC-dye を用いて作製した染色試料と高温高压染色法で作製したものについて、耐光性と色相を比較した。

2. 実 験

2.1 試料

2.1.1 染料

分散染料には、各々分散剤を含まない Kayaset Black 922, Kayaset Yellow A-G, Kayaset Blue N (C.I. Solvent Blue 35), Kayaset Red B (いずれも日本化薬(株)製) をそのまま使用した。

2.1.2 MC-dye

実験には、分散染料、撥水処理磁性材 (TR-2007H, 戸田工業(株)製)、シエル剤 (Methylmethacrylate/Ethylene Glycol Dimethacrylate) の割合が、仕込量で 5.0 : 20.0 : 75.0 の MC-dye [12,13] を使用した。マイクロカプセルの作製は、前報 [12,13] と同様に行なった。表 1 に、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置で作製した MC-dye の平均粒子径を測定した結果を示す。MC-dye の配合は、所定量の各色 MC-dye をサンプル瓶に入れたものを振とう器 (昭和重機(株)製 3JK18 型) にかけて行なった。

Table 1 The particle size of microencapsuled dye.

MC-dye	Contained dye	Particle size (μm)
MC Black	Kayaset Black 922	6.26
MC Yellow	Kayaset Yellow A-G	5.31
MC Blue	Kayaset Blue N	7.40
MC Red	Kayaset Red B	4.82

2.1.3 試験布

MC-dye を塗布する試験布には, JIS L 0803 のポリエステル添付白布を用いた。ただし, 試作装置による連続熱処理試験では, 精練・セット済みの異形断面ポリエステルタフタ (たて:83dtex/34f, 62 本/cm, よこ:83dtex/36f, 36 本/cm) を使用した。

2.2 実験方法

2.2.1 MC-dye の塗布および熱処理

MC-dye の試験布上への塗布と熱処理試験は, 以下の様にして行った。まず試験布上に, 内側を一定の大きさに切取った厚さ 0.35 mm の厚紙を 1 枚あるいは 2 枚重ね合わせて置き, その切取り部分に MC-dye を平らに充填した。この後, 厚紙を MC-dye 層が崩れないように試験布から離れたものを, 乾熱試験機 (JIS L 0854 準拠: 大栄科学(株)製 TA-1 型) を用いて所定の温度と時間熱処理した。乾熱試験機の上部および下部加熱板は, その表面をアルミ箔で覆った状態で使用した。熱処理した試料を水洗後, 通常の還元洗浄を行って染色試料とした。

2.2.2 高温高圧染色法による染色試料作製

高温高圧染色法による染色試料の作製は, 試験布をポット型染色試験機(辻井染機工業(株)製ラボマスター LHD-312 型)を使用して, 浴比 1:132, 130℃×90hr の条件で行った。染料は, 分散染料とタモール系分散剤 (デモール N) を乳鉢で混合して使用した。作製した染色試料は, 前項と同様に還元洗浄を行った。

2.2.3 分光測色

染色試料の表面色濃度 (K/S) 値と色相 (修正 Munsell 値) を調べるため, 分光測色計 (マクベス社製 MS-2020PL 型) を使用し, 前者については D_{65} 光源で 10 度視野, 後者については D_{65} 光源で 2 度視野でそれぞれ測色した。得られた分光立体角反射率 R_λ から, 式 (1) [15] より K/S 値を算出した。

$$(K/S)_\lambda = (1 - R_\lambda)^2 / 2R_\lambda \quad (1)$$

ここで, λ は最大吸収波長である。

染色試料の耐光性試験は, カーボンフェードメーター (スガ試験機(株)製 FAL-SH-C 型) を使用し, JIS L 0842 に準じて 10~80hr 行った。紫外線照射における染色試料表面の分光反射率曲線の変化は, 日立製作所(株)製 607 型カラーアナライザーを使用して 10hr 照射ごとに測定した。

3. 結果および考察

3.1 熱処理による染色ポリエステル布の K/S 値変化

MC Black を用いて, MC-dye を塗布したポリエステル白布を熱処理した時の K/S 値について調べた結果を, 以下図 1~3 に示した。ここでは, 最大吸収波長を鈴鹿, 脇田ら [16] と同様 600nm として測定した。

3.1.1 熱処理方法

図 1 に, ポリエステル白布を上下の加熱板で挟んで熱処理する際, 両方の加熱板ともスイッチを入れた場合とどちらか一方のみの場合の K/S 値を比較した結果を示す。熱処理温度と MC-dye の塗布層の厚さは, それぞれ 200℃, 0.35 mm とした。これより, ポリエステル白布を上下方向から両側加熱する場合は, 一方向のみの片側加熱に比べ, 短時間で高い K/S 値が得られた。片側加熱の場合では, 下方向 (布側) から加熱した方が, 上方向 (MC-dye 側) よりも全体的に K/S 値は若干高くなった。このことから, MC-dye を塗布した布の発色には, MC-dye と布の両者ともに十分な熱エネルギーを与えることが有効であることが確認された。また, 布側加熱が MC-dye 側加熱より K/S 値が高くなった要因として, 後者では前者に比べ布表面付近の温度上昇が遅くなることが考えられる。

Fig. 1 Change in color depth K/S of dyed polyester fabrics by heat treatment: (▲) both heat; (●) downward (fabrics side) one; (■) upward (dyes side) one.

3.1.2 MC-dye の塗布層の厚さ

図 2 に, ポリエステル白布へ塗布する MC-dye 層の厚さを 0.35 mm と 0.70 mm に変化させた時の K/S 値を比較した結果を示す。熱処理方法および温度は, それぞれ両側加熱, 200℃ とした。図より, 0.70 mm の方が 0.35 mm より K/S 値は全体的に若干高くなったが, 両者に有意義な差は確認されなかった。この理由として, ポリエステル白布から比較的遠い位置にある昇華した染料は, 布との空間距離が広く空気中への拡散 [17] が生じるためと考えられる。しかしな

がら両者とも、比較的短時間の熱処理でK/S値が高くなる傾向となった。これらの結果より、MC-dye を塗布した被染物を 200℃の高温で熱処理した場合、染料は短時間でカプセルから昇華・放出されるが、MC-dye と被染物の距離によっては、十分に染着しないことが推測される。

Fig.2 Change in color depth K/S of dyed polyester fabrics by the layer thickness of applied microencapsulated dye: (■) 0.70 mm; (▲) 0.35 mm.

3.1.3 熱処理温度

図3に、加熱板温度を 170~210℃と変化させた場合の K/S 値を示す。熱処理方法および MC-dye の塗布層の厚さは、それぞれ両側加熱、0.35 mmとした。図より、熱処理温度が高いほど K/S 値は高くかつ短時間で一定になる傾向となった。これは、単位時間あたりのカプセル外へ昇華・放出する染料、すなわち、染着にあずかる有効染料量の差によるものと考えられる。また、図3中の各熱処理温度における染色試料の染まり具合を視感で調べた結果、同一の熱処理時間では、温度が高いほど均染されていることが確認された。これらの結果から、短時間の熱処理で均染性を

Fig.3 Change in color depth K/S of dyed polyester fabrics by heat treatment temperature: (■) 210℃; (▲) 200℃; (◆) 190℃; (▼) 180℃; (●) 170℃.

得るには、ポリエステル物の物性面も考慮すると 200℃付近が有効であると考えられる。

3.2 染色法による耐光性の比較

分散染料でポリエステルを染色する場合、耐光性は重要である [18]。MC-dye を用いる染色法と高温高压染色法で作製した青色試料について、紫外線照射における分光反射率曲線の変化を図4(a), (b)に示す。一般に、染色物の光による退色はその濃度により変化する [19]。このため、予め K/S 値を用いて表面濃度を一定に調節した試料を耐光試験に用いた。図より、最大吸収波長および分光反射率曲線の変化は、両者ともほぼ同様であることは明らかである。

(a) The dyeing method using microencapsulated dye.
(Dye:MC Blue)

(b) High temperature high-pressure dyeing method.
(Dye:Kayaset Blue N)

Fig. 4 Change in spectrum reflective curve of dyed polyester by ultraviolet rays irradiation.

一方、黄色および赤色染色試料についても同様であった。よって、今回用いた両染色法による染色試料では、染料の染着状態に大きな違いはないものと考えられる。これらの結果からは、MC-dye を用いる染色法と高温高压染色法で作製した染色試料において、耐光性に差は見られなかった。

3.3 染色法による色相の比較

工業における染色は、染料を配合して行うことが多い。そこで、MC-dye を用いる染色法 (MC) と高温高压染色法 (HT) により、図 5 に示す三原色染料の配合割合を変えた染色試料を各々13 種作製し、両者の色相 (H) を比較した。ここで MC-dye を用いる染色条件は、両側加熱、塗布層の厚さ 0.35 mm、熱処理は 200℃×30, 60, 90, 120sec の 4 水準とした。高温高压染色法は、合計染料濃度 1.0 % o.w.f, 130℃×90hr の染色条件で行った。MC ①～⑬の染色試料について、各熱処理時間におけるHの変化は僅かであったため平均化し、これと HT ①～⑬との比較結果を、表 2 に示す。これより、両者間で大きな色相差は見られなかった。前報 [12,13] において、モデルあるいは実用的な分散染料は、カプセル内からカプセル外へ単分子状態で昇華放出されている結果が得られている。よって、マイクロカプセル化する染料の昇華性が極端に差のある組合せ

Fig. 5 The compounding ratio of dye (yellow,blue,red) and it's sample No. MC①～⑬:the dyeing method using MC-dye. HT①～⑬: high temperature high-pressure dyeing method.

の場合を除いて、MC-dye を配合した時の色相と水系の高温高压染色法によるもので大きな差は生じないことが推測される。表 3 に、黄色、青色、赤色の三原色 MC-dye が配合された MC ⑬の熱処理時間に対するHとK/S値の変化を示す。表より、Hは熱処理時間にかかわらず安定し、K/S値はしだいに高くなる傾向を示した。これらの結果は、MC-dye を配合して濃度調節を行うことが可能であることを示唆するものである。

3.4 試作装置による連続熱処理試験

上記の結果から、MC-dye をポリエステル布に連続的に吸引・付着させて熱処理試験するための装置 (図 6) を試作した。図より、装置の機構は、アプリケーション (ペーカタイプ) を用いてテフロン製エンドレスベルト上へ塗布した MC-dye を、ステンレス板上方の同エンドレスベルトに貼り付けた永久磁石でポリエステル布に吸引付着した後、アルミ製の加熱ロール (コピー機用:ハロゲンランプ内蔵) および加熱板で連続熱処理を行うものである。試作装置に、表面磁束密度が 1700 ガウス (G) の角形永久磁石 (6 H×8 W×150 L mm) と間口が 30 mm で出口高さが 1 mm のアプリケーションをそれぞれ設置して熱処理試験を行った。このとき、磁石表面とステンレス板の間隔は 10 mm、熱処理条件は 200℃×15, 30, 60, 120sec とした。熱処理した試料は、前記と同様に還元洗浄を行った。図 7 に、MC Black を用いた場合の熱処理時間と K/S 値の結果を示す。これより、処理時間とともに K/S 値も次第に高くなっており、当初予想された図 1 中の両側加熱 (Heat the both) の結果とは異なる傾向となった。この大きな要因の一つとして、試作装置における熱処理時間は図 6 中の加熱板を通過する時間であるが、加熱板と 2 本の加熱ロールとで布を同時加熱する実際の時間は、前者に比べ遙かに短時間であることが考えられる。このことから、MC-dye を付着したポリエステル布を加熱板と加熱ロールとで連続熱処理する方法では、両者による布への同時加熱する時間が発色には重要であると考えられる。しかしながら、120s の熱処理でかなり高い K/S 値が得られている (図 7)。この結果から、上記の方法でも熱処理時間を長くすることにより、良好な発色

Table 2 The comparison in Munsell hue of dyed polyester fabric by a dyeing method using Mc-dye with high temperature high-pressure dyeing one.

Sample No.	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫	⑬
MC	3.0PB	2.2G	9.2GY	5.8GY	5.0Y	4.3Y	4.1Y	3.8Y	2.9R	2.8PB	2.3PB	2.6PB	7.8GY
HT	5.1PB	7.0G	1.8G	8.4GY	5.0Y	1.4Y	0.7Y	0.0Y	4.2R	4.5PB	4.2PB	4.7PB	0.3G

Table 3 Change in Munsell hue and color depth K/S of MC⑬ dyed polyester fabrics by heat treatment time.

Heat treatment (sec)	30	60	90	120
Munsell hue (H)	7.7GY	8.0GY	7.8GY	7.5GY
K/S ($\lambda = 600\text{nm}$)	1.54	2.74	3.11	3.62

Fig. 6 The experimental apparatus for microcapsules dyeing test.

を連続的に行うことは十分可能であることが確認できた。

なお、本研究は平成 13 年度繊維学会年次大会研究発表会（平成 13 年 6 月、浜松）において報告したものである。

Fig. 7 Change in color depth K/S of dyed polyester taffeta by heat treatment of 200°C using the experimental apparatus (shown Fig. 6).

4. 結 言

高純度分散染料と強磁性材を含む平均粒子径が 4~8 μm のマイクロカプセルを塗布したポリエステル白布を、熱処理の方法および温度・時間を調整することにより、良好に発色することが明らかになった。また、これらの結果から、磁性染色装置開発のための基礎データを得ることができた。

マイクロカプセルを用いる染色法と高温高圧染色法により作製した三原色の染色試料で、両者とも同様な耐光性を示した。さらに、三原色染料の配合割合を変えた 13 種類の染色試料の色相を両染色法で比較した結果、大きな色相差は両者間で見られなかった。また、前者の方法において、マイクロカプセルを配合した場合でも、熱処理時間による表面色濃度の調節が可能であることが確認された。

文 献

1. F. Kobayashi, *Sen'i Gakkaishi*, **50**, P-301(1994).
2. C. Heit. H. J. White, *Text. Res. J.*, **29**, 6 (1959).
3. B. Milicevic, *Textilveredlung*, **4**, 213 (1969).
4. T. G. Majury, *J. Soc. Dyers Colour.*, **72**, 41 (1956).
5. F. Jones, *J. Soc. Dyers Colour.*, **77**, 57 (1961).
6. *Melliand Textilber.*, **53**, 445 (1972).
7. T. Takebe, "Transfer Printing" *Kakou Gijutsu* (Extra edition no.), P-4 (1972).
8. K. Azami, *Am. Dyest. Rep.*, **65**, 35 (1976).
9. K. Poulakis *et al.*, *Chemiefasern*, **41/93**, 142 (1991).
10. D. Knittel *et al.*, *J. Text. Inst.*, **84**, 534 (1993).
11. Jpn. Tokkyo Koho, 2928137
12. Y. Sawanoi, Y. Shimbo, T. Hori, U. Meyer, *Sen'i Gakkaishi*, **54**, 379(1998).
13. Y. Sawanoi, Y. Shimbo, T. Hori, U. Meyer, *Sen'i Gakkaishi*, **56**, 561(2000).
14. Y. Sawanoi, T. Minagawa, I. Tabata, T. Hori *et al.*, *Sen'i Gakkai Preprints*, **3G09**(2000).
15. P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys.*, **12**, 593 (1931).
16. M. Suzuka, S. Tokino, S. Kobayashi, M. Chen, T. Wakita, *Sen'i Gakkaishi*, **54**, 235 (1998).
17. T. Shimizu, M. Maegawa, Y. Kiyomori, *Sen'i Gakkaishi*, **23**, 125(1967)
18. S. Masuda, *Sen'i Gakkaishi*, **40**, P-472 (1984).
19. T. Hirashima, O. Manabe, *Sensyoku Kougyou*, **19**, 296 (1971).