小特集／繊維の表面処理による高機能化

染料移行昇華防止のための
繊維表面の化学処理

天 野 慈 朗*

Chemical Treatments of Fabric Surface
for Prevention of Staining Caused by Dye Migration

Jiro AMANO*

Key Words : Chemical Treatment, Fabric Surface, Coating, Dye Migration, Polyester Fiber

ポリエステル繊維コーティング加工布における分散染料の移行昇華汚染の機構と従来の防止技術を概説するとともに、化学反応を利用した新しい防止技術について紹介する。

1. はじめに

現在、レインコート、スキーウェア、傘地などの各種防水布に利用されているコーティング加工用の布帛は、ナイロン繊維を主体とする織編物が中心である。ナイロン繊維の持つしなやかさ、風合い、色の鮮やかさなどが好まれていることも事実であるが、コスト、寸法安定性、強度、耐光性、素材の多様性などに優位性を有するポリエステル繊維が、なぜコーティング加工用の布帛として多用されないのだろうか。その最も大きな理由の1つは、ポリエステル繊維が分散染料の移行昇華汚染という致命的な問題点を抱えているからであると言われている。

ポリエステル繊維が、上述したような優位性のために他の用途において広い範囲にわたってナイロン繊維に取って代わっていることは公知の事実である。そうした流れにも拘わらず、今なおナイロン繊維が主力素材となっている分野が存在しているのも、また事実である。ポリエステル繊維を中心に研究しているものにとって、このような分野が存在しているということは、そこにポリエステル繊維の弱点を見ることができる。言葉を換えると、そこに研究の種があるということになる。

ポリエステル繊維の染料移行昇華汚染もそうした弱点の1つである。こうした弱点を改善しようと、これまでもポリエステル繊維の表面改質を始め、種々の試みがなされてきた。今回、「繊維の表面処理による高機能化」と題する小特集に、繊維表面の化学処理に関連する技術の紹介をということで寄稿の要請を受けた。コーティン

グ加工が化学処理と言えるかどうか、やや主旨からは外れるかもしれないが、化学反応を利用した前処理技術や化学構造を考慮した樹脂設計を含めて、広く化学加工とご理解いただきたい。

本稿では、ポリエステル繊維における分散染料の移行昇華汚染の機構と、これまでに行われてきた染料移行昇華汚染防止技術を概説するとともに、筆者らが新しく開発した染料移行昇華汚染防止コーティング技術について紹介する。

2. 分散染料の移行昇華汚染の機構

ポリエステル繊維において、一般的に言われる分散染料の移行昇華汚染とは、分散染料で染色されたポリエステル繊維布帛からアイロンなどの熱によって分散染料が昇華し、他の繊維布帛へ移行汚染する現象をいう。

ナイロン繊維や天然繊維など特定の染着座席を持つ繊維の染色とは異なり、ポリエステル繊維は染着座席を持たないため、水に分散させた分散染料を約130℃という高温高压の条件で繊維内部に吸尽させることにより染色を行っている。しかし、繊維内部に吸尽された分散染料は、ナイロン繊維における末端アミノ基と酸性染料とのイオン結合のように、ポリエステル分子と特別な化学結合により結合しておらず、高温の熱処理によって容易に繊維内部を移行拡散する。また、分散染料は、わずかではあるが高温で蒸気圧を有するため、高温で熱処理されるとポリエステル繊維から昇華によって脱落してしまう。特に、濃色のポリエステル繊維と淡色のポリエステル繊維が接触しているような場合、濃色のポリエステル繊維から昇華した分散染料が淡色のポリエステル繊維に移行し、これが汚染となって顕在化するのが分散染料の移行

* 東レ(株) 繊維研究所 (〒520 滋賀県大津市園山3-2-2)
Fibers & Textiles Res. Lab., Toray Industries, Inc. (2-2,
Sonoyama 3-chome, Otsu-shi, Shiga 520)

図1 ポリエステル繊維コーティング加工布における分散染料移行昇華汚染のイメージ図

昇華汚染である。

この現象は、分散染料がその構造上多かれ少なかれ昇華性を有するために避けがたいが、染工場などではできる限り昇華性の小さい染料を選択することによって、ほぼ実用上問題ないレベルまで改善している。

ところが、このような染料選択を行って移行昇華性の小さい分散染料を用いて染色したポリエステル繊維布帛においても、ポリウレタン樹脂やアクリル樹脂によるコーティング加工を行うと、図1に示すようにコーティング面を介して分散染料の移行昇華汚染という問題が発生する。すなわち、コーティング加工布帛における分散染料の移行昇華汚染は、一般に言われるポリエステル繊維の移行昇華汚染とは異なる現象なのである。

そこで、筆者らは、コーティング加工工程中における樹脂皮膜中の分散染料の動きに注目して、分散染料の移行昇華汚染の機構を調べてみた。

湿式コーティング加工の一般的な加工工程は、① ポリウレタン樹脂などをナイフコーターにより布帛片面にコーティングするコーティング工程、② 水などの凝固浴中で湿式凝固する凝固工程、③ 溶媒などを除去する水洗工程、④ 乾燥工程、⑤ 撥水剤などを付与後高温熱処理により架橋するキュア工程からなる。ポリエステル繊維中の分散染料は、コーティング工程において、一部樹脂溶媒であるジメチルホルムアミド（DMF）などに溶解して樹脂溶液層に溶出するが、凝固工程、水洗工程において溶媒が水と置換され、除去されるため、実質的にはわずかにしか樹脂膜中には残存しない。

ところが、その後の乾燥工程、キュア工程と熱処理を受けることによって、分散染料はポリエステル繊維よりも親和性の高い樹脂膜中へ徐々に熱拡散し、キュア工程を出た時点では、ほとんど樹脂膜全体に拡散し、膜表面にまで達していることがわかった。すなわち、製品となったコーティング加工布帛においては、樹脂膜中に多くの分散染料が存在し、熱転写によって容易に移行できる状態となっているのである。

これに対して乾式コーティングの場合は、また異なった移行挙動を示す。乾式コーティング加工の一般的な加工工程は、① アクリル樹脂などをナイフコーターなど

により布帛片面にコーティングするコーティング工程、② 樹脂の溶媒を揮散させる乾燥工程、③ 撥水処理の後に樹脂の架橋を行わせるキュア工程からなる。ポリエステル繊維中の分散染料は、樹脂溶媒であるトルエンなどによって容易に抽出され、乾燥工程の熱によって溶媒中を拡散し、溶媒がほぼ完全に揮散した乾式凝固膜の形成段階では、ほとんど樹脂膜全体に拡散し、キュア工程を出た時点では、膜表面にまで達していることがわかった。すなわち、分散染料の加工工程中における移行挙動は湿式コーティングの場合と異なるものの、製品となったコーティング加工布帛においては、同様に樹脂膜中に多くの分散染料が存在し、熱転写によって容易に移行できる状態となっているのである。

このように、ポリエステル繊維コーティング布帛における分散染料の移行昇華汚染は、湿式コーティングでは、熱拡散により樹脂膜中に移行した分散染料が、乾式コーティングでは、溶媒への溶解拡散により樹脂膜中に移行した分散染料がそれぞれ引き金となって起こるのであるが、最終製品として考えた場合には、いずれも樹脂膜中の分散染料が熱転写によって他の樹脂膜へ転写される現象である。したがって、ポリエステル繊維コーティング加工布帛における染料移行昇華汚染は、正確に言えば、構造のルーズな樹脂層に存在する分散染料の移行昇華が原因となって発生しているのである。

3. 染料移行昇華汚染防止の従来技術

これまでに提案されているポリエステル繊維コーティング加工布帛における染料移行昇華汚染防止の考え方は次の2つに大別される。

- ① 繊維から樹脂層への染料移行を抑制する方法
- ② 樹脂層の染料拡散を抑制する方法

第1の考え方は、コーティングを行う前に繊維表面に分散染料の移行阻止膜を形成させ、コーティング工程での分散染料のコーティング樹脂膜への移行を抑制しようとするものである。この考え方の代表例と言えるのが、分散染料が透過できない緻密なメラミンなどの架橋樹脂膜を形成させる方法¹⁾である。メラミンの架橋皮膜を単繊維表面に形成させる技術は、もともと難溶融加工として古くから知られた技術であるが、非常に緻密な膜が形成され、分散染料の移行昇華を抑制できることからコーティング加工の前処理として利用されたものである。メチロールメラミンなどの熱架橋反応を利用し、湿熱処理を行うことにより、繊維間隙への樹脂の凝集を抑え、単繊維表面に効率よく架橋皮膜を形成させる要素技術である。移行昇華汚染の原因を元から絶つことができるため、染料移行昇華汚染防止効果は非常に高いが、特殊な別工程が必要であるためコスト高であり、風合いが硬くなる、ホルマリンが発生するなどの課題が残されている。

また、分散染料と親和性のない親水性の樹脂皮膜を形成させる方法²⁾などの提案もなされているが、同様に別工程が必要であるためコスト高であり、風合いが硬くなる、親水性の樹脂皮膜を介在させるため接着性が低下するなどの課題が残されている。

第2の考え方は、コーティング樹脂中に分散染料の移行を抑制する添加剤を配合し、樹脂膜表面への分散染料の拡散速度を遅くしようとするものである。その1つの例が、扁平な金属片を樹脂膜中に添加して分散染料の移行を妨げる方法³⁾である。この方法では、分散染料が樹脂中を、樹脂膜と平行に積層された扁平な金属片を迂回しながら拡散するため、樹脂表面へ到達する時間を遅延させることができる。この効果はあくまでも遅延効果であり、分散染料の移行拡散を防止するものではないため、効果の持続性に課題が残されており、また、溶媒中を分散染料が拡散する乾式コーティングにはほとんど効果が見られない。

別の方法として、分散染料と相溶性の悪い物質を樹脂膜中に添加して分散染料の移行を妨げる方法⁴⁾も提案されているが、原理的には樹脂中の拡散の見掛け上の遅延効果であり、同様の課題が残されている。

第1の考え方にに基づく方法では前処理という別工程が必要なのに対して、第2の考え方にに基づく方法は、コーティング樹脂溶液中に添加剤を配合するだけで対応できる点で大きなコストメリットがある。しかしながら、これまでの方法は先に述べたように樹脂膜中の分散染料の移行拡散を抑制する効果は有するが、移行拡散を阻止する効果は有していなかった。

筆者らはこの両者の長所を生かした第3の考え方として、樹脂膜自体を移行拡散の阻止膜とする方法を考えた。しかし、コーティング樹脂膜全体を上述のようなメラミン樹脂膜としたのでは、風合い面で使いものにならない。当初は移行阻止膜をコーティング樹脂層の間に積層する方法も考えたが、これでは透湿性が大幅に低下してしまう上、コストメリットもなくなってしまう。そこで思いついたのが、分散染料の移行阻止膜から選択吸着膜への発想の転換である。

メラミン架橋樹脂膜による分散染料の移行拡散阻止では、この膜が μm 以下という薄膜であるが故に、分散染料の分子直径よりも小さな孔径のち密膜の形成が必要であった。ところが数 μm ～数十 μm の膜厚を有するコーティング樹脂膜全体で分散染料の移行拡散を阻止すると、必ずしもメラミン架橋樹脂膜のようなち密膜は必要でない。分散染料が樹脂膜中を拡散する間に、これを効果的に捕捉し、分散染料が樹脂膜表面まで到達しなければよいわけである。

この発想から生まれたのが、樹脂中に分散染料を効果的に吸着させる染料捕捉剤を配合する技術である。筆者

図2 分散染料の捕捉剤として微多孔微粒子を用いた染料移行阻止膜のイメージ図

表1 微多孔微粒子を用いたコーティング加工布と未添加の通常加工布との性能比較

染料移行汚染防止性：130℃×90分、荷重4.5kg（乾熱移行法）		
	本加工品	通常加工品
染料移行汚染防止性（級）	4～5	1～2
透湿度（g/mi/24h）	8840	8440
耐水圧（mm）	4000	3500
剥離強度／タテ（g）	1170	1150
剥離強度／ヨコ（g）	890	810

らは、分散染料を効率良く吸着し、しかも脱着しにくい染料捕捉剤について検討を重ね、分散染料の分子サイズに匹敵する非常に小さい孔径を有する微多孔微粒子が有効な染料捕捉剤となることを見出し、湿式コーティング用の移行昇華汚染防止技術として完成させた。本技術のイメージ図を図2に、性能レベルの一例を表1に示したが、透湿性や耐水圧、はく離強度など一般の物性に全く影響を与えず、高い移行昇華汚染防止効果が得られているのがおわかりいただけると思う。本技術は、すでに平成2年より、主として船積みなどで高い移行昇華汚染防止効果が必要とされる輸出用の湿式コーティング素材を中心に展開されている。

しかしながら、先に染料移行昇華汚染の機構で説明したように、染料捕捉剤を用いるこの技術は、分散染料が樹脂膜中を熱拡散によって移行する湿式コーティングには適用できるが、分散染料が溶媒中に溶解拡散して移行する乾式コーティングではほとんど効果が見られなかった。

4. 新しい染料移行昇華汚染防止技術

湿式コーティング用の分散染料移行昇華汚染防止技術については、その効果の程度は別として、上述の第2あるいは第3の考え方にに基づく方法で実用化が進められてきている。しかしながら、乾式コーティング用の技術としては、上述の第1の考え方にに基づく方法しか有効なものではなく、湿式コーティングよりも低コスト化が必要な技術分野であるだけに実用化は難しい状態にあった。

筆者らも、上述の湿式コーティング用染料移行昇華汚

図3 有機過酸化物による化学反応を利用して分散染料を無色化する新しい考え方の染料移行昇華汚染防止技術のイメージ図

染防止技術の完成の後、乾式コーティング用の技術開発に取り組んだが、開発当初、先の技術の成功のために染料捕捉の考え方が頭から離れず、溶媒中で効果的に分散染料を吸着する捕捉剤の探索に専念していた。すなわち、第3の考え方に基づく別の方法を模索していたのである。

そうした中で、ある有機金属塩が特定のキノ系染料に対してではあるが、移行昇華汚染防止効果を示すことを見出した。効果を示す分散染料の構造が類似しており、しかも配位結合を形成できる官能基が特定の位置に存在していたことから、有機金属塩との配位結合による染料捕捉と考えたが、これらの分散染料を溶解させたトルエン溶媒中に有機金属塩を添加したところ、予想した錯体の形成による変色は見られず、逆に溶液は無色になったのである。

この発見を契機に、筆者らは再度発想の転換を行い、第4の考え方として、分散染料の移行昇華汚染を防止するのではなく、分散染料を移行しても汚染しない無色の化合物に変換する方法（図3）の検討を開始した。

分散染料を無色化する方法としては、ハイドロサルファイトによる還元洗浄がよく知られている。実際にこの還元剤を樹脂溶液に配合して乾式コーティングを行うことにより、移行昇華汚染防止が可能であったが、無色化された分散染料の中には酸化されて復色するものがあり、何よりもイオウ臭がひどく、実用化できるものではなかった。

そこで、酸化反応により分散染料を無色化できる酸化剤の探索を行った。樹脂溶液中に配合するのであるから、配合樹脂中では反応せずに安定で、数十秒間の乾燥工程中に反応して分散染料を無色化しなければならない。す

なわち、ポリエステル繊維布帛上にコーティングされるまでは反応性を有さず、乾燥工程の熱で瞬時に、しかも選択的に移行した分散染料と反応して無色化させる反応剤でなければならない。したがって、ポリエステル繊維布帛表面で、非常に制御された条件で化学反応を行うことが要求されるわけである。筆者らは、このような要求を満たす反応剤の探索を集中的に行い、この2つの条件を同時に満たす酸化剤として、ある特定の有機過酸化物が有効であることを見出し、乾式コーティング用の染料移行防止技術として完成させた。本技術については、まず傘地の染料移行昇華汚染防止および山ヤケ防止技術として展開の予定である。

5. おわりに

ポリエステル繊維コーティング加工布帛の分散染料移行昇華汚染防止技術の完成は、ポリエステル繊維の研究を行うものにとって永年の課題であった。特に、繊維産業のグローバル化の流れの中で、輸出などで問題となるこの現象の解決は、必要不可欠であった。筆者らは、新しい発想に基づく技術開発により、湿式コーティング用の染料移行昇華汚染防止技術と乾式コーティング用の技術をそれぞれ完成させたわけであるが、その技術完成度は100%ではない。

冒頭にも述べたように、分散染料移行昇華汚染の現象はナイロン繊維には見られない問題である。したがって、この移行昇華汚染を100%防止できる技術が完成されて初めて、コーティング加工布帛としてポリエステル繊維がナイロン繊維と対等に勝負できるようになるのである。コーティング加工の世界において、今後一層ポリエステル化を促進させるためにも、さらに性能の向上に努めていきたい。

(1995-7-6 受理)

文 献

- 1) 嵐 正公 (小松精練); 特開昭 59-82469 (1984)
- 2) 関本雅章 (北日本染工); 特開昭 60-39479 (1985)
- 3) 関本雅章 (北日本染工); 特開昭 60-45680 (1985)
- 4) 赤木孝夫 (クラレ); 特開昭 62-45784 (1987)