低温糊抜きへの道

谷田 治 TANIDA Osamu
洛東化成工業株式会社

1. はじめに

綿織物の染色までの加工を細かく分類すると、「毛焼き、糊抜き、精練、漂白、シルケット」の5つの工程に分けられる。これらの工程を、染色準備工程（または染色前工程）と呼び、後の染色、捺染、固着、仕上げ工程とは明確に区別している。これら準備工程の出来いかんが、後工程の良否を左右すると言っても過言ではなく、その中で「糊抜き」は、最も問題の起きやすい、厄介な工程の一つと言えよう。

この厄介さの要因は、

- ① 織物から脱落しなければならない糊の量が生地重量に対して平均10%と大量であり、これら全部を除去しなければならないこと。
- ② 除去される糊は元来、接着の目的で使用されたものであるから、たとえ布地から脱落しても再び接着（再付着）する性質があること。
- ③ 付着糊は量だけでなく、種類（澱粉、PVA、アクリル系）も割合もまちまちである。これに、油剤、鉱物油等撥水成分が混合されていること。

加えて、高密度織物や織布から加工までの期間が長いもの、輸入織物や履歴がつかめない織物など、「糊抜き」を完全に遂行するために把握しなければならない因子は結構多いものである。

本標題が「コールドバッチ」であることから、前処理の「糊抜き」も「低温法」を紹介することが理想ではあるが、長年にわたり、糊抜き剤の製造、販売に携わってきた当社の知識と経験から、「糊抜き」の基本である糊と糊抜き剤の性質、機械装置との関連等を解明すればするほど、「低温糊抜き法」は難しい。従って、ここでは「コールド染色を成功に導くための糊抜き」という考え方で、本文を述べたい。

2. 糊剤の性質と除去性

綿織物は、綿糸（短繊維）をタテ糸とヨコ糸に分けて交差し、製織するが、タテ糸は高速織機の強い緊張に耐える強力と毛羽伏せの目的から、必ず糊付け（サイジン

グ）を行う。これは綿に限ったことではなく、ポリエステル、麻、絹、ウール、アクリル、ナイロン等すべての織物と、これらの混紡、交織品に対しても同様である。ただし、タテ糸に強力な太番手や双糸を使用する場合は糊付けの必要はなく、平滑剤のみで十分である。編物（ニット）は、言うまでもなく糊付けはされない。

当社では、長年の間、顧客から頂いた原反（織上がり布）の糊料分析を行い、糊抜きや精練の推奨レサンプを提示してきた。表1は、それらの分析結果による綿100%織物の平均的な糊の種類と付着量である。

一般に糊付けは天然繊維に対しては天然糊料、合成繊維に対しては合成糊料という考えからスタートしたのであるが、たいていの場合、澱粉、PVA、アクリル系の3種が混合されている。これは、異種の糊を混合することによって、接着剤同士の絡み合いが起これ、接着強度が強くなるからである。しかしながら、これらの糊はすべて、染色以後の工程で残留すれば、染料との汚染や風合いの粗剛化を招く完全な邪魔者である。

個々の糊について説明すると、澱粉は接着剤として比較的安価であることが採用の第一であり、主としてコーンスターチが使用され、小麦やジャガイモ澱粉も一部使用されている。澱粉は室温では水に溶解せず、糊化（糊になる）温度に達して初めて水に溶解する。糊化温度は、原料澱粉の種類によって異なるが、多くは60℃前後である。タテ糸糊となった澱粉は、一旦乾燥されると、簡単には水に溶解しない。糊抜き不良が発覚された織物のほとんどに澱粉の残留が認められる。

PVA（ポリビニルアルコール）は水溶性糊であることは周知の通りであるが、かといって冷水では簡単に溶解しない。水温の上昇とともに溶解度は高くなり、溶解温度の理想は90℃以上である。また、重合度が高いほど、溶解難であり、完全ケン化PVAは、部分ケン化PVAに

表1 綿織物の平均的付着糊量

澱粉	4~6% OWF
PVA	3~5%
アクリル系糊料	0.5~1%
油剤	0.2~0.5%
ワックス類	0.3~0.5%

比べて、分子間の隙間がないことから、水の介入が妨げられ、さらに溶解難である。もう一つの問題として、ポリエステルなどで、染色前にヒートセットを行うと、糊が取れないという現象が起きるが、これはPVAが乾熱に曝され、分子間架橋結合を起こし、水分子の介入する隙間なくなるからである。織布から加工までの経日が長くなるほど、糊抜きが難しくなることと同じ現象である。

アクリル系糊はポリアクリル酸（エステル、塩）やポリメタクリル酸（エステル塩）が主体であり、これは温度以上に、アルカリ性でナトリウム塩にすることによって、溶解性が向上する。しかしながら、いくらアルカリ性であってもカルシウムやマグネシウムの硬度成分が多く存在した場合、アクリル酸カルシウム、マグネシウムの結合が優先され、不溶化、さらにゲル化が起こり、繊維へ再付着し、染めムラを引き起こす。金属イオン封鎖剤がアクリル糊の糊抜き剤となることは、この理由である。

また、油剤、ワックスは製織時にスムーズな平滑性を与える目的で使用されているが、シリコンや鉱物油、撚糸油も含まれている。これらの物質も除去しなければ、染料の繊維への浸透が阻害され、染めムラの原因となる。中性下において酵素糊抜きを行う場合、乳化性の良い界面活性剤を併用しても、これらワックス類を完全に除去することは難しく、通常は後の精練（漂白）時に苛性ソーダと界面活性剤により、綿のペクチン等と同時に除去する。

糊剤のほとんど（特にPVA）は「糊抜き剤」を使用しなくても、90℃の温湯で10分程度処理すれば、付着量の90%程度が繊維から脱落する。けれども、これを「糊抜き率90%」と解釈してはならない。問題を起こすのは除去しにくい少量の糊であり、これがトラブルの原因となる。

「糊抜き」とは、

- (1) 糊付けされた糊すべてを繊維から除去することであり、
- (2) 脱落した糊を絶対に繊維へ再付着させないことである。

3. 糊抜き剤

3.1 酵素糊抜き剤

「糊抜き剤」は、繊維に付着している糊に作用し、繊維から脱落させ、且つ、脱落した糊を、再付着能のない水溶性物質に変化させる働きを有していなければならない。

この目的に、真っ先に合致するものが酵素である。酵素は生物の生命を維持する上でなくてはならない物質であることはご存知の通りであるが、この中で澱粉を分解する酵素は「アミラーゼ」という酵素である。当社では50年以上に渡り、枯草菌の一種を培養し、アミラーゼの生産を続けている。

ひとくちにアミラーゼといっても、澱粉に対する分解機構から種々のタイプがある。表2はアミラーゼの種類と澱粉分解機構および生成物の一覧である。

α -アミラーゼは澱粉分子の α -1, 4グルコシド結合をアトランダムに水解し、グルコース単位が10～15程度の水溶性デキストリンにまで分解する。

糊抜き剤として汎用されているアミラーゼは α -アミラーゼであり、液化酵素と呼ばれている。糊抜きの目的は糊化された澱粉を液化することで十分であり、 β -アミラーゼやグルコアミラーゼのように、還元糖を生成する必要はなく、アミロペクチンの枝切りも必要ない。

図1は、糊抜きの根幹である澱粉の α -1, 4グルコシド結合の分解模式図である。

さらに α -アミラーゼは、温度活性の性質から、次の3種類に分類される。

1. 中温アミラーゼ 製品名（ラクトーゼRCS）
旧来のアミラーゼ、室温から70℃まで酵素活性が上昇、ピークは70℃。70℃を越えると急激に活性が低下し、80℃以上では酵素作用が失活、全く効果がなくなる。
2. 耐熱アミラーゼ（A） 製品名（ラクトーゼST）
室温から100℃まで温度上昇につれて、活性が上昇、ピークは100℃であり、100℃で5分間活性を維持する。
3. 耐熱アミラーゼ（B） 製品名（ラクトーゼIDN）
室温から70℃まで酵素活性が上昇、70℃から100℃までは、70℃の活性より少しずつ下降するが、100℃においても70℃の約75%の活性を維持する。

図2から糊抜き温度は、全般的に70℃～100℃が理想ではあるが、室温～60℃においても酵素活性を有している。少しでも低温で糊抜きを行いたい場合は、ラクトーゼIDNが適している。

3.2 酸化糊抜き剤

アミラーゼ酵素は澱粉を分解することはできるが、PVAを分解することはできない。当社においても、PVA分解酵素生産のための培養試験を繰り返しているが、現段階では実際の糊抜きに応用するまでの性能には達していない。

当社では昭和40年頃より、日本国内において、綿織

表2 アミラーゼの種類と作用

アミラーゼの種類	澱粉分解の機構	分解生成物
α -アミラーゼ	α -1,4グルコシド結合に作用し、アトランダムに分解	デキストリン
β -アミラーゼ	非還元性末端の α -1,4グルコシド結合に作用し、マルトース単位に分解	マルトース(果糖)
グルコアミラーゼ	非還元性末端の α -1,4グルコシド結合に作用し、グルコース単位に分解	グルコース(ブドウ糖)
イソアミラーゼ フルロナーゼ	枝状澱粉(アミロペクチン)の α -1,6グルコシド結合に作用	アミロペクチンの枝を切り直鎖のアミロースを生成

図1 α-アミラーゼによるアミロースの分解模式図

図2 アミラーゼ製品3タイプの温度による活性変化 (40℃を100とする比活性)

物の加工が急速に進展した事に鑑み、綿の連続糊抜き精練を可能にするための糊抜き剤として、「ラクトーゲン」なる酸化糊抜き剤を開発、以後、現在においても綿の連続法が行われている工場のほとんどで採用頂いている。

酸化糊抜き剤は

- (1) 澱粉だけでなく、PVA分子を分解する。
- (2) 苛性ソーダ併用が絶対条件であることから、糊抜きと精練が同時にできる (一浴糊抜き精練)

この二つが大きな特長であり、事実、「綿の一浴糊抜き精練」は加工量の増加と連続機械の発展により急速な伸びを見せた。

ラクトーゲンが澱粉、PVAにどのように作用しているかは、完全に解明されてはいないが、PVAの分解に関しては、以下 (図3) の見解が想定されている。

しかしながら、酸化糊抜き剤は、澱粉やPVAに強力な攻撃をするものではなく、糊剤高分子の異常結合部や弱い結合の部位に作用して、低分子化—水溶性化に導くことで、糊抜きに貢献しており、アミラーゼ酵素のように澱

粉分子をばらばらにまで分解するものでない (もし、高分子をばらばらにする酸化剤であれば、繊維本体まで破壊されるであろう)。この点、酸化糊抜きは、澱粉の除去

図3 ラクトーゲンによるPVAの分解模式図

性だけを比較すれば、酵素に比べて劣ることは否めない。

また、酸化糊抜き剤の作用は、温度が上昇する短時間の過程で酸化反応が発揮されることから、パッドスチーム法には向いているが、浸漬法、バッチ法での効果は弱い。

4. 糊抜き装置と糊抜き剤

綿の糊抜き処理を行う機械、装置は染色機械が基本となるが、大きく分けてバッチ法と連続法がある。バッチ法は堆積、浸漬、ジグガー、ウインス、液流染色機、連続法はL-BOX、J-BOX、パープルレンジ等で行われている。各々の機械についての説明は省略するが、ここでは各方法について我々の経験に基づく、最適糊抜きレサипеと注意点を述べる。

対象となる綿はタテ、ヨコ40番単糸の190本ブロードとする。

4.1 堆積法（下図）

最も旧式の処方であるが、堆積槽は40℃程度に保たれ、長時間堆積されるので、酵素の効果は十分発揮される。分解された澱粉及びPVA除去のため、湯洗いは絶対必要。

4.2 浸漬法（液は自然循環の角型釜を想定）

ウインス法も同様

浴比 1:8

液は自然循環型であっても90℃1時間でPAS-600エコを使用すれば糊抜きは完璧である。*PAS-600エコは耐熱

アミラーゼ（100℃ピーク型）を主体とし、これにPVA、アクリル糊の分散に最適な界面活性剤、ワックスの乳化に最適な界面活性剤を配合、さらに酵素の活性維持に必要なpH（中性）を調整する緩衝剤を配合したものであり、一品型の糊抜き剤として好評を得ている商品である。

4.3 ジグガー法

ジグガー法のポイントは、脱糊の中で処理することを避けるために、前湯洗いを必ず行い、水洗後は廃液すること、処理が長時間になるので持続性の良い耐熱アミラーゼを使用すること（図3）。

4.4 液流染色機法

浴比 1:10

液流染色機は液、布地の両方が強制循環されるので、染色のみならず、糊抜きにおいても効果的な機械である。通常の浸漬法に比べて約半分の時間で糊抜きは完了する。

なお、バッチ法においては、すべて酵素糊抜きを推奨しているが、この場合、PVAの除去性が心配される向きもある。しかし糊抜きは除去されにくい澱粉糊を分解脱落させると、混合付着しているPVAも付随的に除去されるものであり、このことは経験的に掴んでいる。また、アクリル、油剤、ワックス類もPVAほどではないが、かなりの量が除去され、少量残留していたとしても、後の精練工程でほとんどが除去される。

4.5 連続法

連続法は連続式パッドスチーム法（図4）であり、スチー

4.1 堆積法

浴比 1:4 繰り回数は1回15分を想定

図3 ジグガー法

図4 連続法

マーはL, J, U等, 色々な形がある。またパープルレンジのように, スチーマーの下部層に液を溜めることができる機械もある(通常スタート時には下部層にも薬品を注入する)。

糊抜きだけを目的とする場合は, 酵素糊抜き剤(耐熱タイプ)を使用しても十分な効果は得られるが, ここでは, ほとんどの工場が行っているラクトーゲンと苛性ソーダによる糊抜き精練一浴法を紹介する。

連続糊抜き精練の最大のポイントは薬剤吸収液の液の均一化である。これはセンサー感知による薬剤自動追加制御装置(RAKUTO ACF System等)の設置が最大の解決法であり, これ以外の方法では難しいであろう。

糊抜きの度合いを判定するために, 当社では重量減法やベルトラン氏法, カチオン染色法を行っているが, 現場的には澱粉のヨード呈色, PVAの硼酸ヨード呈色(PVAはヨードには呈色しないが硼酸ヨードには呈色する)が利便性, 且つ正確性もあり, 判定法として間違いない(ヨード反応は極めて鋭敏)。

5. おわりに

以上, 綿の糊抜きについて, 糊剤の性質, 糊抜き剤の

性能, 実際の糊抜き処方を紹介してきたが, 後の精練, 染色をコールドパッドバッチ法で行うとすれば, 前処理の糊抜きは100%完結されていることが絶対的な条件と考える。各装置に応じた「最適な糊抜き」を行えば, この目的は達せられると考えるが, 織物の種類やその他種々条件によって, 多少のレサンプは変更されたい。幸いなことに, 酵素の場合, 薬品代アップは別として, 使用量増加に比例して糊抜き効果はアップするが, 繊維に対する影響は皆無である。一方, 酸化糊抜き剤は使用量を増加しても糊抜き効果には限界があり, また, 苛性ソーダの増量も限度を越えると, 繊維への影響は避けられない。本当は完全なコールド糊抜き法を紹介できればよいのだが, 糊抜きの重要性と, 「低温糊抜き」はマッチしない。対繊維10%の厄介ものを完全に分解, 除去するためには, 洗浄工学的に考えても, 液や素材の物理的な動きと熱エネルギーに頼らざるを得ない。

綿の繊維加工における「糊抜き」は, 加工全体から見れば, まことに小さい工程ではあるが, 無視できない工程であることを認識して頂ければ幸甚である。

谷田 治 (たにだ おさむ)

1967年, 京都工芸繊維大学工業短期大学部工業化学科卒, 洛東化成工業(株)入社, 織物の糊抜き, 精練, 漂白の薬剤開発および酵素の繊維工業への応用開発に従事, 1997年より取締役営業技術部長を歴任, 2007年4月, 同社相談役に就任。