資 料

コットンテキスタイルと化学改質*

早 川 博 允**

1. はじめに

天然繊維ブーム、ポリエステル長繊維不況といわれる。しかし表1の統計値で見る限り天然繊維ブームの感はしてこない。

表2は素材別染色加工量の推移であるが、これからみるとエステル長繊維ブームとみる方が当たっているようにさえ思われる。しかしエステル長繊維は昭和57年から58年の間、輸出好調で生産キャパシティが拡大され、その後58年秋より輸出の停滞、在庫増から相場が下落し始め59年は非常に厳しい状態になった。これに反し、綿、麻、毛は世界的天然繊維志向、本物志向のフォローの風に乗り、59年は安定した形を保っている。綿糸布の輸入圧力があるものの59年の綿糸相場は対前年比上昇気味で推移した。

しかし、天然繊維、特に綿は市場ニーズに即応した商品開発、多品種少量生産型の供給態勢づくりに努力せねばパキスタン、中国など綿糸布輸入増大によりポリエステルの二の舞いを演じかねない。定番品主体の生産姿勢をとり続けたアメリカの大手名門企業 Crompton Mill の倒産 (1984年10月) がよい教訓であり、安閑としていられない状態にある。しかし、紡績、織布及び加工の工場生産サイドからみれば、多品種少量生産は並み大抵のことではなく、いわゆる新定番の開発により量を確保しつつ有利な差別化商品への転換をコンスタントに進めてゆくことが重要なポイントとなってこよう。

ポリエステル長繊維織物の生産は57年秋から急増を示し、58年末には57比30%増となる。一方、代表品種ポンジー相場は58夏90円/yd をピークにその後は下落を続け59/10は60円を割るに至る。1年で30%以上の値下りとなったのである。(図1)

ポリエステル長繊維の糸値も57年初から58年にかけて20%以上下落、57年初 740円/kg が59年夏には550円/kg まで下げている。これに反し天然繊維の綿、羊毛は58年～59年にかけてじりじり値を上げており図2からは天然繊維好調を裏付ける動きを読取ることができよう。

天然繊維の長所は「風合い」「吸湿性」「落ちついた発色」など、感性に訴えるものが多い。合繊はよりシルクライク又はよりウールライクと改良を重ね、今日では非常によいものが商品化されている。合繊の最大の長所はイージケア性、実用性にある。天然繊維分野のテキスタイル開発では天然の良さに合繊の持つ実用性を加味することも重要なテーマである。このため綿分野では種々の加工技術が駆使されている。合繊では原綿、原糸の改良、改質が各社で精力的に続けられているが、天然繊維でも原料による差別化を行う動きが目立っている。綿の高級原綿 (例、海島綿協会、フィックス協会、スーピマ協会)、毛の高級原料 (例、英国羊毛、アンゴラ、カシミヤ、アルパカなど各種獣毛) が差別化の武器として使われている。一方、天然の外観、感触を持ちつつ合繊の機能を併存させるため、巧みな合繊混用

表1 日本の繊維需要 (内需) (単位: トン)

年 度 (年)	54	57	58
綿 糸	647,000 (34.3%)	577,541 (34.7%)	530,071 (33.3%)
毛 糸	119,692 (16.3)	117,833 (7.1)	115,789 (7.3)
合 織 糸	916,817 (48.6)	803,467 (48.3)	791,027 (49.7)
総 計	1,887,249 (100.0)	1,662,231 (100.0)	1,591,226 (100.0)

(出所: 通産省)

* Cotton Textiles and Chemical Modifications

** H. Hayakawa, 東洋紡績, 参与 短繊維テキスタイル加工部長

表2 素材別染色加工数量の推移 (単位：千㎡)

			50 年	52 年	54 年	56 年	58 年
物 織	短 織	綿	1,849,540	1,704,890	1,718,932	1,670,210	1,684,878
		麻	16,676	10,915	12,112	8,965	10,029
		レーヨンスフ	204,395	183,128	201,947	185,065	161,137
	織 維	合成繊維	74,052	41,807	36,179	25,046	30,299
		ビニロン	83,470	109,675	103,057	140,718	140,212
		アクリル	869,853	1,002,582	991,144	1,028,831	1,049,570
		ポリエステル	137,076	146,666	136,360	142,745	138,842
		その他	1,164,451	1,300,730	1,266,740	1,337,340	1,358,923
		小 計					
		計	75,900	75,648	58,041	46,708	32,159
物 織	長 織	その他(毛など)	3,310,962	3,275,311	3,257,772	3,248,288	3,247,126
		計					
		絹, 絹紡	131,851	129,782	121,702	101,003	102,003
		レーヨン	182,337	184,173	186,226	140,392	122,283
	織 維	キュプラ	128,063	116,333	110,521	105,075	97,164
		アセテート	92,289	93,251	70,893	65,124	62,578
		合成繊維	614,152	575,877	496,406	479,945	411,768
		ナイロン	1,034,129	1,206,702	1,422,909	1,740,472	1,771,284
		ポリエステル	43,149	15,486	14,561	21,969	18,254
		その他	1,691,430	1,798,065	1,933,876	2,242,386	2,201,306
ニ ッ ト 生 地	たて編み	小 計	2,225,970	2,321,604	2,423,218	2,653,980	2,585,334
		計					
		合 計	5,536,932	5,596,915	5,680,990	5,902,268	5,832,460
		合 計					
	丸編み	綿	10,888	25,680	23,527	25,092	34,222
		毛	261,169	368,916	380,483	387,658	401,856
		合成繊維	13,707	30,874	33,861	24,624	22,410
		その他	285,764	425,470	437,871	437,374	458,558
	小 計	綿	115,682	81,537	141,584	161,715	160,812
		毛	1,946	2,156	1,238	706	1,097
		合成繊維	354,520	352,229	307,354	286,619	253,890
		その他	20,398	29,375	14,907	12,993	20,675
		小 計	492,546	465,297	465,083	462,033	436,474
	合 計	合 計	778,310	690,767	902,954	899,407	895,032
		合 計					
		合 計					
		合 計					

(出所：通産省大臣官房統計)

図1

図2

の開発も盛んに実施されている。(例、コアヤーン各種)。

日本で使われている各国綿原料を繊維の長さによって分類すると一般に表3のようになる。

表3 綿の種類

繊維長による分類	内 容
繊維長が長い綿	繊維長2.9～3.8cmで細い。1.0～1.2 d相当。主として50番手以上の細番手兼用。 シーアイランド綿、エジプト綿、ペルー綿、スーダン綿、アメリカのスーピマなど。
繊維長が中間の綿	繊維長2.2～2.8cm。主に50番手以下13番手の太さの綿糸に使用。 世界の綿花生産の90%以上を占める。1.3～1.7 d相当。 アメリカ綿、ソ連綿、中国綿、メキシコ綿など。
繊維長が短い綿	太くて短い繊維。繊維長2 cm以下。3～4 d相当。 13番手以下の太番手に少量用いられるが大部分はふとん綿、衛生材料に使用される。 インド、パキスタン、ビルマのデシ綿が代表。

紡績各社が原綿の持つ特長を生かすべく単一混綿を行い、差別化商品として最近活発に展開しているがその事例を表4に示した。

綿の特長は、①吸水性及び吸湿性、②濡れると10～15%強くなる。③アルカリに強い、④染色しやすい、⑤熱に強い、などであり、この特性を生かして、タオ地、肌着、シャツ、ふとんなど寝装寝具類、スポーツウエアなどの生活必需品、健康分野の商品が多々作られている。最近では婦人外衣、紳士外衣の関

係が増加し、これが綿ブームの印象を強く与えているように思われる。最近、話題の加工には、健康、安全、快適性など機能性に訴えるものが多い。

例えば、抗菌防臭加工、防炎加工、瞬間吸水、速乾性、ストレッチ、超撥水・耐水圧・透湿高密度織物などがあげられる。感性審美に関するものでは、綿100%の麻ライク、綿100%の霜降り調後染（異色効果）、インジゴ後染、インジゴ染めニット、セーム調起毛、しわ加工などがある。

表4 各社の個性化綿素材

番手	ニット及びタオル用	織 物 用
100以上		シーアイランドコットン (同興紡) マ コ ジ ュ メ ル (同興紡) イ シ ス (東洋紡) フ ィ ン ク ス (カネボウ綿糸)
90	ロイヤルナイル (日清紡) ロイヤルソフトライリー (日清紡)	リ ア コ ッ ト (ユニチカ) メ ナ コ ッ ト (倉 紡) フィラ・デ・スコチア (敷 紡)
80		トルファン (ユニチカ)
70	ソフトナイル (敷 紡) ホワイトナイル (敷 紡) リールコット (富士紡)	ブルナイル (日東紡) エックスデルタ (富士紡) トルナソール (富士紡) ミ タ フ イ (大和紡)
60		スーピマ (ユニエイス)
50	ニッシンローヤルソフト (日清紡)	
40	マクローヤルDX (日清紡) デキシタンDX (倉 紡) ドミックス (愛知紡)	アルビコット (大和紡)
30		アスペロ (敷紡)
20	オアシス (東洋紡) ハイローレル (富士紡)	トレビアコット (大和紡)
10		
5		

高級綿
単一混綿
各社展開一覧

(出所：日本繊維新聞，S 59. 5. 4)

2. 綿の化学改質

綿の化学改質の歴史は古く、マーセライズ、樹脂加工が代表的なものであろう。

- マーセル化 John Mercer (英) 1844年
- 樹脂加工 Tootal Broadhurst Lee Co. (英) 1926年
- ニューコットン (新しい防しわ加工) 1960～1961年
 - バンケア (バンクロフト社), ペルファスト (ミリケン社) [米]
 - マーベライズ (東洋紡), ベスター (日清紡) [日]

2.1 ウォッシュアンドウェア (W&W) 加工

綿本来の良さを失わず、かつ著しい強度低下を起こさず、残留ホルマリンを低減するなどの諸要素のバランスの上でW&W性を付与するには次の点がまず重要である。

- (1) 洗濯中の収縮、しわの発生を防ぐ。
＝湿潤時の防しわ性向上。
- (2) 着用中のしわの発生を防ぐ。
＝乾燥時 (又は低水分率時) の防しわ性の向上。

すなわち、綿のW&W性向上には乾湿防しわ性の改善が必要であり、特に湿防しわ性の改善が重要である。又、生地上の樹脂分布の均一化をはかり、織物組織の樹脂の偏在を防ぐ工夫が必要である。セルロース分子内の橋かけ結合の導入方法には乾式加工 (パッド→ドライ→キュア法)、湿式加工 (パッド→コールドバッチ法)、乾式と湿式の組合せ加工 (2段加工) 等がある。通常のパッドドライキュア方式の架橋処理では乾防しわ性に比較して湿防しわ性は高くなりにくい。湿防しわ性は架橋反応時の布の水分率に依存するところ大である。(図3)

W&W加工品の一例として東洋紡メイケア加工品の特性を表5に示した。綿100%メイケアは総合性

図3 架橋反応時の水分率と防しわ性
湿防しわ度 (WCRA) : Wet crease Recovery 角 (W+F)[°]
乾防しわ度 (DCRA) : Dry crease Recovery 角 (W+F)[°]

能評価ではポリエステル/綿混織物にやや及ばないがポリエステル混でも樹脂加工を施さなければW&W性は十分とはいえない。メイケア加工した綿製品は吸湿性が綿の未加工品に近く、さわやかな着心地を与え、かつ耐塩素性に優れているなどの長所を有し、紳士ドレスシャツの他、婦人用ブラウス、ワンピースの分野に展開されている。最近、家庭用タンブラー乾燥機の普及に伴いニット製品のタンブル収縮が問題になってきた。この対策として綿ニットシャツ地にW&W加工を施しメイケアK加工品として市場に出しているが良好な弾性性能とともに十分にこの目的に応えている (表6)。

2.2 防災加工

綿の耐久性加工防災剤として現在世界的に広く実用化されているものは次の2系統であろう。

- (1) オルブライトアンドウイルソン社 (英) のプロバン加工。

テトラキスハイドロキシメチルホスホニウムサルフェートと尿素の縮合物を生地に付与しアンモニアガス処理で固定する。

- 特 長
- 強力保持率が高い。

表5 3 メイケア®加工生地の特性 (織物)
(測定値は全て J I S-L-1096による)

特 性		W&W性 (級)		防しわ性 (W+F) [°]		よ こ 方 向 強 力			吸湿率 (%)	吸水率 (%)
		ラインドライ	タンブルドライ	乾	湿	抗 張 力 グラフ法 (kg)	引裂強力 (g)	屈曲魔耗 (回数)		
100%綿 ブロード	メイケア®加工	3.3	3.3	265	285	14.5～15.5	750～850	300～400	7.0～7.5	25～30
	通常樹脂加工	2.5	2.5	240	220	15.0～16.0	800～900	400～600	7.0～7.5	20～25
	未 加 工	1.0	1.0	160	150	20.0～22.0	900～1000	500～700	8.0～8.5	40～15
ポリエステル/綿 (65/35) ブロード	通常樹脂加工	3.0	3.5	295	290	20.0～22.0	800～1000	1000<	2.5～3.0	3～5
	未 加 工	2.5	2.8	255	260	25.0～27.0	1000～1200	1000<	3.0～3.5	5～10

表6 綿ニットシャツメイケアK加工生地特性

特性		W&W性 (級)	収縮率 (%)		破裂強力 (kg/cm)
編地			たて	よこ	
100 %綿 65/2	メイケアK	3.3~3.8	3.4~4.4	4.5~6.2	5.8~6.7
天竺	未加工	1.5~2.0	7~8	8~9	7~8

W&W JIS L 1096 A法
収縮率 JIS L 1018 F-1 タンブル乾燥

- 洗濯耐久性に優れている。
- セルロース反応基がそのまま残るため樹脂、撥水加工などをさらに付加しやすい。
- ただし、染料の使用可能許容範囲が狭い。
主にバット染料が用いられる。
又、アンモニアガス処理のための特別設備が必要である。

(2) チバガイギー社 (スイスのピロパテックス CP ホスホノカルボン酸アミド化合物をメチロールメラミン樹脂等とともに布に付与し熱処理で固定するもの。

特 長

- 強力保持率がややプロバンより劣るが、特別設備が不要である。
- 染料の使用可能範囲がプロバンより広い。

従って、用途により上記2者は使いわけるとよいが、いずれの処理剤も残留ホルマリン対策には十分留意する必要がある。

これら綿の防炎加工布の用途は作業服 (製鉄, 石油, 化学, 軍用) 消防服, 寝装, 寝具などで難燃合繊とその特長を生かしてマーケットでの住み分けを考えて展開すべきであろう。

2.3 抗菌防臭加工

30年代, 40年代にも衛生加工の流行があったが, 当時のものには耐久性, 安全性の点から若干問題があった。56年頃から盛んになった今回の衛生加工品は, 衣料用途に関して日本では過去に用いられた有機錫系, 有機水銀系など安全性に不安を持つものは使用されていないとみてよい。各社とも安全性には十分留意しており, 効果, 耐久性及び安全性のバランスをはかった加工開発が行われている。

この点に関しては繊維製品衛生加工協議会で業界の自主基準であるが産学官協力のもとに基準の作定が進められている。主用途は, 靴下, 肌着, タオル, 寝装寝具, スポーツウエア, 床敷物, インテリア, 病院用品, 靴中敷など。

代表薬剤例を表7に示す。

2.4 イオン性基導入による染色性改良

イオン性基導入による綿の染色性改良に関する応用研究が盛んになっている。アニオン基が試みられたが, 前者は染色物の耐光堅牢度の問題から実用は遅れている。カチオン基としては第4級アンモニウム系が主でクロルヒドリン又はエポキシ基と第4級

表7 最近の代表的抗菌防臭加工剤

区 分	ジ・フェニール・エーテル系	シリコン第4級アンモニウム塩系
主 薬 剤	5-chloro-2-(2, 4, dichlorophenoxy) Phenol	3-(trimethoxy Silyl)-propyldimethyl Octadecyl-ammonium chloride
主薬剤メーカー	Ciba-Geigy 社	Dow-Corning 社
抗菌メカニズム	細胞壁や細胞膜に働いて代謝機能を阻止したり酵素などに働き, 再生機能を破壊する。	微生物が加工布に触れると, 細胞膜に存在する酵素の代謝機能が不活発になり特に呼吸機能が破壊される。細胞膜構造の変化により遂には細胞膜・壁に孔が生じ内容物が滲出し死に至る。抗菌成分は繊維に固定化されており細胞質内へは入らない。従って核に影響を与えずために耐性菌が生じない。

防微性を強調するにはさらに強力な抗微生物剤を用いた方がよい。

表 8 各種マーセル化法* (2)

マーセル化の種類	適用温度処理時間	アルカリ濃度	特 長
A. 通常マーセル化 (conventional mercerisation)	15～20℃ 30～60sec	NaOH 20～35° Bé	○光沢の増加 ○染料親和性の増大 ○引張強度の増加 ○形態安定性の改良
B. 低温マーセル化 (cold mercerisation)	－10～0℃ 20～60 sec	NaOH 20～35° Bé	○透明感 ○光沢効果非常に大 ○擬麻加工 ○冷凍設備が必要
	2～6℃ 20～60 sec	NaOH 15～16° Bé	○硬い高級ボイル風合い
C. 高温マーセル化 (hot mercerisation)	80～110℃ 5～50 sec	NaOH 29～33.5° Bé	○記号Aの特長をさらに改良，増大 ○風合いがソフト ○防しわ性（特に湿潤時の） ○W&W性の改良 ○糊拔，精練工程の省略可能
D. 液安マーセル化 (liquid ammonia mercerisation)	－33℃以下 1～10sec	NH ₃ 100%	○風合いがソフト ○W&W性の改良 ○防しわ性/強度性質のバランス改良 ○厚生地（ベルベット，コール天，デニム， ベッドシーツなど），縫糸に主として適用 ○設備費大
E. ドライマーセル化 （“Mercevic”）	テンター温度 100～110℃ （Dry後水分10%保持）	NaOH 20～23° Bé ソフナー・浸透剤添加	○光沢増極めて大. ○染料親和性の増大著しい. 主ニニットに適用するが織物も可.

アンモニウム基をもつ化合物などが用いられている。

イオン化処理は，布，糸，又はワタ，トウ，トップ状で実施できる。染色は綿用の通常染料である反応染料，直接染料が用いられるが目的に応じて染の選択が重要である。カチオン化の目的としてマーセル化によらない濃染化ができることであるが，未加工綿との混用により異色染，霜降り効果が後染で可能であるところに魅力が見出される。すなわち，従来先染で出していた感じが後染で表現できるため短納期，多様化に貢献できる。霜降り調を十分に出すためには染料の選択ともに染法の研究が重要である。

2.5 マーセル化

綿の前工程であるマーセル化は古い歴史を持つ技術であるが現在でもなお研究の余地がある奥の深いテーマである。最近の話題は液体アンモニアマーセル化とドライマーセル化であろう。

前者は米国を中心に実用化されており，後者は実用している例を筆者はあまり見聞していないがニット分野に面白いと思う。後者は苛性ソーダをパッド後テナタ上で乾熱処理をするもので南米の José Avico が発明し Artos 社（Babcock Tex. Machine KG.）が権利を有している。

各種のマーセル化法を表 8 に示す。

マーセル化は布，糸，スライバ，粗糸などの段階で実施できるが前 2 者が通常実施されている形であり，その他はあまり例がない。マーセル化処理条件は光沢，風合い，染色率，強伸度，セツ性に影響大である。45 年以降特にニットの反マーセライズ機の普及が著しいが，これは編地を構成するループ形状のセツ，カーリング防止を主目的にしてきた。

最近の機械装置は意図する生地幅に積極的に編地を固定したり，光沢増にも寄与するようになり，綿ニットを高級外衣素材として位置づける上で大きな働きをしたということができよう。

引用文献

1) 福岡；繊維学会セミナー（59., 8）
2) 西島，山本；染色工業，28，No. 3（1980）

本稿は昭和59年秋に名古屋市工業研究所において講演した内容であるため，図 1，2 に掲げた糸，生地相場の数字はいまではかなり古いものに感じられる。本年度以降，綿糸，羊毛ともに値を崩しており相場は様変わりしている。しかし，マーケットの天然志向はいぜんとして根強いものがある。