

金属溶液による繊維のヴィンテージ調着色技術の確立と 色彩評価（第1報）

上垣 良信・渡辺 誠・五十嵐哲也・加々美 好*¹・渡辺 英資*²・長谷川達也*³

Vintage Textiles Designed by Using Metallic Solution and Color Evaluation (1st report)

Yoshinobu UEGAKI, Makoto WATANABE, Tetsuya IGARASHI,
Yoshimi KAGAMI*¹, Eiji WATANABE*² and Tatsuya HASEGAWA*³

要 約

差別化された特殊な製品開発を目的とし、キュプラとシルクについて銀等の金属溶液を含んだ繊維を加熱して発色させ、繊維に色変化を出す加工方法について検討して色彩評価を行った。白糸では茶色を基調に加工時の溶液温度を高くすると明るみが減り、かつ黄・赤色感が増した。シルクの赤・青・緑色に先染めした糸への加工では、溶液濃度を高くするとくすみ感が増した。銀溶液を含んだ繊維へ微量の銅粉末を塗布し、真空セット機で発色させる方法は、1本の糸への多色な着色が可能であった。試作品は、抗菌および抗かび効果が確認された。着色技術は濃色系において再現性が見込め、着色した繊維は、素材やカラーバリエーション、および織組織の変化により多くの用途展開が考えられた。

1. 緒 言

国内繊維業界では、中国をはじめとする海外製品との競争の中で、定番商品以外に差別化した特殊な製品開発が求められている。

特に近年、「ヴィンテージ調」と呼ばれる懐古調を有する繊維製品に消費者の注目が集まっている。統一的な柄は少なく、従来の「履きこんだように部分的に色を落として作る」のではなく、全く違う技術を駆使して色を重ねて作り込み、様々な色に灰色や茶色を混ぜたような配色がトレンドとなっている¹⁾。これらの生地や製品は、その時代背景やデザインの斬新さにより、価値の高い製品として扱われている面が興味深い。

「ヴィンテージ調」と呼ぶ繊維製品について、例えば和装業界ではキュプラやシルクを扱ったものが多く、当産地における従来方法による染色は、キュプラ（かつ単一色の濃淡色のみ）に限定されつつある。キュプラは吸水率が他素材に比べて高いことを利用して、染色機での加熱時間の調節等により濃淡色に仕上がっているが、これは数少ない職人による高度な技術で多くの加工時間を要してのみ可能となっている。また、シルクにおける同様の染色は、キュプラよりさらに多くの加工時間に加え、複雑な職人技（板締め法等）を複数回必要とするため、製造コストも高い。このためシルクについて

は当産地で実施できずに他産地へ外注している状況である。そこで、平成 19 年度「タンパク質繊維の高機能加工に関する研究」²⁾における、銀を含む金属溶液で羊毛や絹の色に深みやくすみ感を出す加工をキュプラや先染めシルクに応用し、手軽に特色ある「ヴィンテージ調」の製品を作り、多くの用途展開を考えることを本研究の主目的とし、そのための着色技術に関する検討と色彩評価を行った。

2. 実験方法

2-1 キュプラの銀溶液加温による着色

キュプラ（50 D/1本）約10 g の未染色の白糸（総糸）および反応染料（レマゾールブラックRL 0.88 %、レマゾールゴールドイエローG 0.16 %、レマゾールブリリアントブルーBB 0.064 %、浴比 1 : 20）で染めた先染めの総糸に対し、5 %硝酸銀溶液でMINI COLOUR（（株）テクサム技研製）を用いて着色した。25 °Cから多段昇温処理し30 °C、50 °C、70 °C、90 °C、110 °Cにおいてそれぞれ10 min保持した。総糸と硝酸銀溶液の浴比は1:40とした。

2-2 シルクの銀溶液浸漬・脱水と真空セット機による着色

シルク（21中/6本）約80g の未染色の白糸（総糸）および赤・緑・青色に染めた先染めの総糸（酸性染料）に対し、1、2 および5 %硝酸銀溶液で1時間浸漬した。総糸と硝酸銀溶液の浴

*1 (有)光織物

*2 (株)富士セイセン

*3 山梨県環境科学研究所

比は1:50とした。浸漬した総糸はソメラ高速脱水機（C-14LSS, SOMELA）で脱水した後、真空セット機（(株)ヤスジマ）にて100℃で1時間加熱した。

2-3 銀溶液浸漬・脱水と銅粉末塗布後、真空セット機による着色

シルク（21中/6本）約80gの白糸（練り染め、にしき染色（株））に対し、3%硝酸銀溶液で3時間浸漬した。総糸と硝酸銀溶液の浴比は1:30とした。浸漬した総糸はソメラ高速脱水機（C-14L SS, SOMELA）で脱水した後（脱水後の含水率60%）、酢酸銅粉末を6g塗布してから真空セット機（(株)ヤスジマ）にて105℃で20分間加熱した。

2-4 色彩評価

それぞれ着色した繊維は、測色計（Spectrophotometer SD 6000, 日本電色工業(株)）により色を数値化し、色彩管理ソフト（Color Mate Pro, 日本電色工業(株)）のL*a*b*表色系で色彩評価を行った。

2-5 再現性着色試験

シルク（28中/2本）約20g 総糸を硝酸銀溶液（0.5%および0.1%）で5 sec浸漬した後、ソメラ高速脱水機（C-14L SS, SOMELA）で5sec脱水した糸を別々に複数個作製し（濃色系はn=8, 淡色系はn=40）、真空セット機（(株)ヤスジマ）にて105℃で各々5 min 加熱した。着色した糸について実験方法2-4により評価した。淡色系は着色のばらつき度合いが大きいため標本数を5倍にした。

2-6 製織試験

着色した糸（シルク、実験方法2-3）を用いて製織試験（総糸:ポリエステル50D/2本）を行った。組織は平織、3/3の綾織、5枚朱子織、ジャカード織（JQ織：時計柄）とし、緯糸の打込みは100本/inchとした。

2-7 繊維の金属成分強度についての蛍光X線分析

着色したキュプラの糸（実験方法2-1）および着色したシルク（実験方法2-3）を用いて製織した生地（実験方法2-6, 3/3の綾織）の緯糸について蛍光X線分析装置（SEA1200VX）により表面から検出される金属成分について測定を行った。測定は15mm×11mmの楕円形を測定範囲とした。

2-8 製品の試作

実験方法2-6により製織した生地を半面スチーム加工を施した後に、紳士用ジャケット（組織：3/3の綾織）、婦人用ドレス（組織：3/3の綾織）、座布団（組織：JQ織、時計柄）を試作し

た。また、経糸・緯糸ともに銀溶液で着色したシルクで掛軸を試作し（(有)光織物）、実験2-9に供試した。

2-9 抗菌・抗かび試験

試作品（実験方法2-8掛軸）についての抗菌性試験（JIS L1902:2008 定量試験（菌液吸収法）：生菌数測定方法は混積平板培養法、試験菌株：黄色ぶどう球菌 *Staphylococcus aureus* ATCC 6538P, 肺炎桿菌 *Klebsiella pneumoniae* ATCC4352）およびかび抵抗性試験（JIS Z2911 繊維製品の試験・湿式法、供試菌株：クロコウジカビ *Aspergillus niger* ATCC 6275, アオカビ *Penicillium citrinum* ATCC 9849, クロカビ *Chaetomium globosum* ATCC 6205, ミロテシウムベルカリア *Myrothecium verrucaria* ATCC 9095）を財団法人日本紡績検査協会へ、抗かび性試験（織技協法、供試菌： *Aspergillus niger* NBRC 105650, *Cladosporium cladosporioides* NBRC 6348）を財団法人日本化学繊維検査協会へ委託した。供試した生地の銀付着量は平成19年度「タンパク質繊維の高機能加工に関する研究²⁾」における湿式灰化-ICP-MSおよび湿式灰化-ICP-AES法により測定した。

3. 結果および考察

3-1 キュプラの着色評価

図1に実験方法2-1の未染色の白糸に対する結果を示す。L*値は明るさ、a*値は赤色系、b*値は黄色系の色が強いことを示している。加工液である金属溶液（銀）の温度が高くなるほど明るさが減少するとともに色相が概ね黄色系、赤色系に変化した。各温度ではそれぞれb*値がa*値より大きいため（2倍）橙色系から黄色系へ変化していくことがわかった。図2に各温度での加工後、キュプラ糸から検出される銀の蛍光X線強度を示す。温度が高いほど銀成分の検出強度が多少高くなることが確認された。

図3は実験方法2-1での先染めの総糸に対する結果を示す。図1では明るさが最大50%減少したのに対して先染めの糸については最大25%減少した。図1と同様に黄色系に変化していく傾向であった。

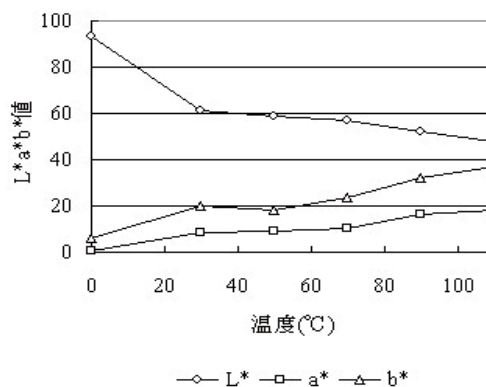


図1 キュプラ（白糸）への着色評価

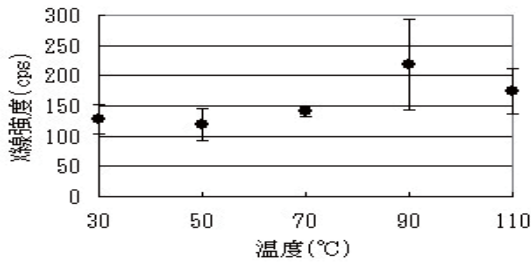


図2 キュプラ（白糸）への着色後の銀成分評価

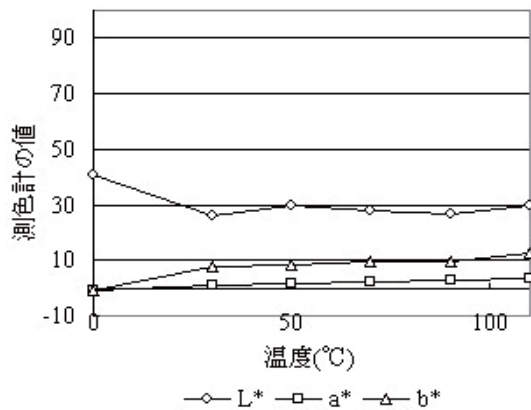


図3 キュプラ（先染め）への着色評価

平成19年度「タンパク質繊維の高機能加工に関する研究」により、タンパク質繊維以外であるレーヨンにも加工が可能で、着色すれば銀が付着することを示した。当産地で広く扱われているキュプラはレーヨンと同様にセルロースの再生繊維であり、図1および図2、図3は、キュプラについてもレーヨンと同様に本加工の適用が可能であることを示した。

3-2 先染シルクの着色評価

これまでシルクについては、染色されていない白糸について検討を行ってきた²⁾が、実用的な商品展開を検討する上ではカラーバリエーションが豊富である必要性が生じてきた¹⁾。当産地は糸段階で染色を行う先染め産地であることから、各色に予め染色した糸についてのオーバーダイについて検討を行った。

図4に実験方法2-2における真空セット前後の様子を示し、図5にL*a*b*表色系による色彩変化の様子を示す。白糸、赤・緑・青色に先染めした糸は、それぞれ金属溶液濃度を上げると、L*a*b*表色系の中心方向すなわち「くすみ感が増す」方向へ変化した。赤および緑色に先染めした糸は金属溶液濃度を上げていくにしたがい直線的にくすみ感が増し、青色に染めた糸は緑の色相領域を経由してくすみ感が増している。このことは、赤および緑色に先染めした糸への加工はb*値/a*値が同じであることから色相は変化がなく、くすみ感だけが増していることを示している。一方で、青色に先染めした糸への加工は、b*値/a*値が大きく（黄色系に強く変化し）緑系色相を経由してくす

み感が出ていて、かつ最も色相の変化が大きいことを示している。銀溶液の温度や濃度により、赤色系と黄色系が混ざった茶色系を基調にしたグラデーションに加え、さらに黄色や赤色感を出すことが可能であった。しかしながら、このままではL*a*b*表色系の評価からも+a*、+b*すなわち赤色系、黄色系への変化に限定されている。先染め段階で青色系などに染めた糸へオーバーダイすることでも基調の青色に変化を持たせた糸を作ることができる（図4）が、加工工程としては2段階処理のため手間がかかると言える。-a*、-b*すなわち青色系の色を重ねて簡単に作り込む手段として実験方法2-3を行った。図6にその結果を示す。酢酸銅粉末を塗布した部分が青色系の色を呈して斑模様アクセントを加える効果があった。真空セット時は糸が透明な銀溶液を含んでいるため、硫酸銅等の硫酸イオンを生じる粉末では硫酸銀を生じて黒変した。このため、黒い煤感を演出するには硫酸化合物を使用すれば良いが、黒色は全ての色を被せてしまうため色を重ねて作り込んだ様子が表現しにくいことも明らかである。このように、重ねて異なる色相を追加するためには金属の種類だけでなく化合物が溶解した際に生成するイオンの種類にも注意が必要であることが明らかとなった。色を重ねて作り込む方法は基本的には時間のかかる作業で大量生産には不向きであり、1点物を作ることが多い。これに対して、本加工方法は実験方法2-3により着色までの加工時間は分単位であり小ロット・短納期に対応可能な着色技術であった。



図4 実験方法2-2真空セット前（左）と後（右）

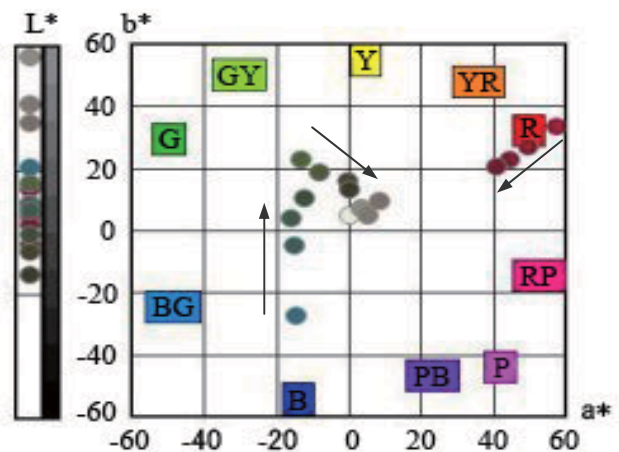


図5 実験方法2-2着色後の糸（図3）に関する色彩評価



図6 実験方法2-3着色後の糸

3-3 着色再現性評価

着色の再現性については実験方法2-5により評価しその結果を図7に示す。通常の染色方法と同様の傾向を示し、濃色系ではL*値の推定標準偏差が淡色系の半分以下の値であり着色が安定する一方で、淡色系の斑や縞調では推定標準偏差が大きくなった。

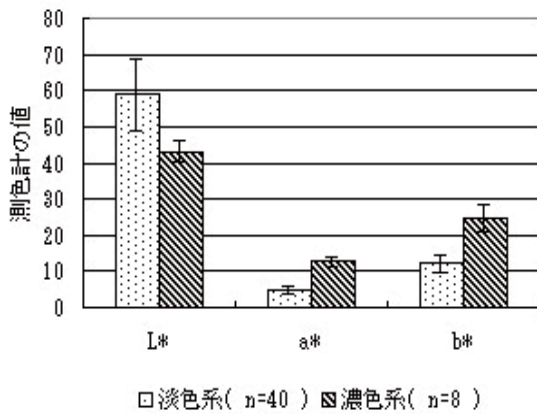


図7 再現性評価

3-4 織組織の違いによる評価

図8に実験方法2-6の結果を示す。上段は経糸が黒色ポリエステル糸を使用し下段の経糸は赤色と青色ポリエステルをヤスラ（1本交互）に整経し、緯糸に実験方法2-3を用いた。織組織により様々な質感の違いが出た。

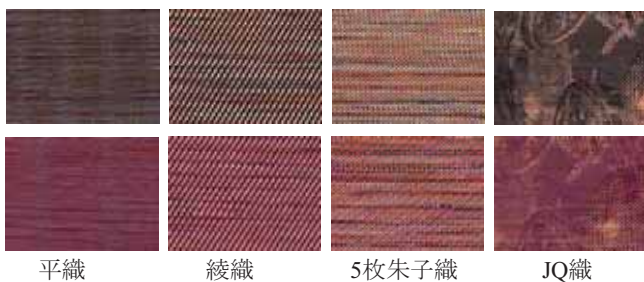


図8 製織試験結果

図9には、図8の生地から検出された金属成分の強度を示す。糸の着色、製織を経て、スチーム加工等の仕上加工後においても金属成分が確認できた。図10には織組織ごとのL*a*b*値を示す。緯糸の上がり密度は平織が50%、綾織が50%、5枚朱子が75%である。図は通常の織物と同様に平織が暗くなる傾向を示している。このように経糸の選定や織組織でさらに異なる見せ方が可能であった。図11、図12および図13にそれぞれの試作品を示した。

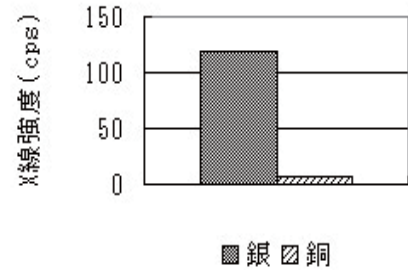


図9 蛍光X線分析による織物の金属成分強度

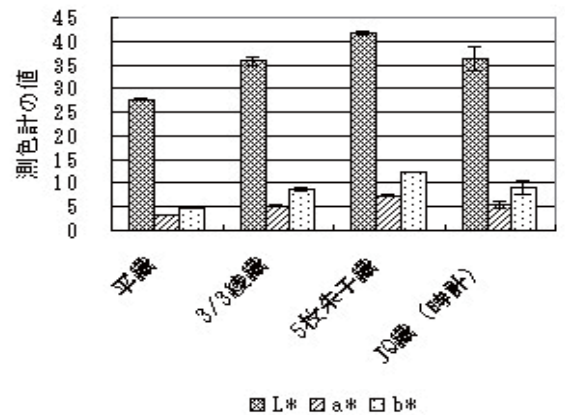


図10 織組織に対するL*a*b*評価



左：紳士用ジャケット 右：婦人用ドレス

図11 試作品



図12 試作品（座布団）



図13 試作品（掛軸）

経糸：27/2本（シルク）
緯糸：21/6本（シルク）

図13 試作品（掛軸）

3-5 抗菌・抗かび性評価

図9では試作品の表面に金属の反応があることが確かめられた。生地は金属由来の機能性については抗菌・抗かび性が考えられ、それらは繊維1gあたりの金属付着量に比例することがわかっている²⁾。また、金属付着量は加工方法や素材ごとに異なるため、本研究では図13における試作品を1例に金属付着量が7.5 mg/gの場合（表1）での抗菌・抗かび性について評価した。表2に抗菌性能について示す。殺菌活性値のJIS基準値は0 以上、静菌活性値は2.0 以上である。活性値は対数値であらわされており、試作品が基準値の約10倍以上の静菌性能があり、かつ1000倍以上の殺菌性能があることを示した。この値は抗菌防臭加工繊維製品の認証に適用される（社団法人繊維評価技術協議会）SEKマーク取得の際に実施される試験の抗菌性基準を満たすものであった。

表1 銀染品の銀着量

試料	銀付着量 (mg/g)
試作品	7.5 ± 0.4 SD (n=3)

表2 試作品の抗菌性

試料：試作品

試験菌株	殺菌活性値*1	静菌活性値*2
黄色ぶどう球菌	3.0 以上	2.7 以上
肺炎桿菌	3.0 以上	3.4 以上

*1JIS 基準値:0, *2JIS 基準値:2.0

表3には、かびへの抵抗性について定性的に評価した結果を示す。この試験は湿度の高い状態で、バス・トイレ製品など非常にかびやすい環境で扱われる製品を主な検査対象として行うものである。通常、本試作品のような繊維製品は対象外であるが、金属が付与されることによる機能性としてかび抵抗性

がどの程度見込めるかを評価した。

表3 試作品の定性的なかび抵抗性試験に対する結果

試料	かびの生育			
	4日	7日	10日	14日
A:試作品	—	—	±	±
B:従来品（掛軸）	—	—	±	+

表中 (—) かびの生育を認めない
(±) わずかに生育を認めた
(+~+++） 順次かびの生育が著しい

表は、試作品がかびを完全に抑えることは難しいが、生育はある程度抑える傾向を示した。そこで、平成21年4月から適用される抗かび性定量試験方法（社団法人繊維評価技術協議会）により試作品の性能評価を行った（表4）。この方法は抗菌ISO 20743:2007 で認められた発光測定法（アデノシン三リン酸（ATP）法）を用いた抗かび性定量試験のJIS 化・ISO 化を目的とし、新しい抗かび加工繊維製品の市場創出に向けたマーク制度を開始するためのものである。また、この方法の基準値を満たすことで抗かび繊維製品のSEKマーク³⁾を取得することも可能である。抗かび加工SEKマークの取得に必要な供試かびは4種類³⁾あり、そのうち2種類以上のかびに対して抗かび活性値2.0以上が協議会の基準値となっている。本研究での試作品の抗かび活性値は2種類のかびに対してともに2.0 以上であり、かびへの抵抗性が明らかとなった。

表4 試作品の定量的な抗かび性試験に対する結果

1.クロウジカビ

試料	抗かび活性値*
試作品	3.6 以上
綿標準白布	—

*ATP mol 濃度の測定限界値を 5.0×10^{-11} mol/l として算出

2.クロカビ

試料	抗かび活性値
試作品	3.5
綿標準白布	—

4. 結 言

本研究により以下の (1) から (5) の結果が得られた。

- (1) 金属溶液による着色で手軽にくすみ感を出す加工が可能であった。
- (2) 産地で限定的に行われているキュブラ素材の従来染色法（斑染）より手軽・短時間な代替着色方法としての可能性が示された。また、産地で不可能であったシルク素材

の従来染色法への代替方法としての適用が示された。

- (3) 金属の種類・織組織を変化させることで様々な柄を出すことができた
- (4) 従来の染色と同様に、濃色系は再現性が高く、淡色系は緋・斑調となるため濃色系より再現性が低い傾向にあった。
- (5) 抗菌・抗かび性能が認められた。

以上の結果より、着色した繊維について多くの用途展開が考えられ、今後は、洗濯耐久性や耐光堅牢度などの消費性能試験や、金属状態についての検討を行いながら、多くの用途展開への対応を追求していきたい。

参考文献

- 1) 安部裕美，他：「09～10 秋冬テキスタイルトレンド」織研新聞，織研新聞社，第 17465 号，(2008)
- 2) 上垣良信，他：タンパク質繊維の高機能加工に関する研究，平成 19 年度山梨県富士工業技術センター研究報告，P.1-5 (2008)
- 3) 社団法人繊維評価技術協議会：抗かび加工繊維製品認証基準 2009 年 4 月 1 日版