染色加工特集

クロム対策

— 6価クロム塩を使用しない新媒染法 —

柿 木 英 夫

染色工場、特に羊毛の染色では公害問題（排水中の重金属や従業員の衛生といった点）から6価のクロム塩を使用する媒染染料を敬遠するようになった。

濃色の羊毛染めには、染め易く耐光堅牢度の高いクロム媒染染料が主に使用されてきたが、他の染料で代替するには、経済性と耐光および洗濯堅牢度を両立させることは困難とされている。

また、クロム媒染は、染色布を1時間以上も6価クロム溶液中で加熱しなければならぬため、連続染色には適しないので、ナイロン布の濃色染めのように連続染色の必要なものには、止むを得ず堅牢度の弱い酸性染料を使用して染めている。もし連続式でクロム媒染ができるとすれば、濃色のナイロン染色に堅牢度の高いものが得られることとなり、経済上からも有意義なものとなろう。

我々はこのような状況に対応すべく、2つの方向から6価クロム塩を用いない媒染方法を検討してきた。

その一つは“無害な金属”（現在までその毒性が十分に検討されていない事情から抜本的な対策となりえないことは明らかであるが）による媒染法であり、有害な6

価クロムで媒染したものに代替できる耐光性を示す金属の検索であり、他の一つは染色排液中に重金属イオンを含まないような新しい媒染方法の開発である。

以下、ナイロン布及び絹布を対象に検討した結果から今後のクロム対策についての一つの方向を簡単に述べてみたい。

1. 6価クロム以外の金属塩による媒染

種々の媒染染料で染色したナイロン布を、種々の金属イオンで媒染した時の耐光堅牢度をIrickらの方法によるdye-loss(%)で評価した結果を表1に示した。

Cr^{6+} と同等な良好な耐光性を与える金属イオンとして、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} などがある。

しかしながら Cr^{3+} などの重金属イオンは、現在のところ一般的には人体に無害とされているが（事実 Cr^{6+} を還元して Cr^{3+} として処理している）、もう少し長い眼でみたとき、これらが人体に蓄積された場合無害でありえず、クロムアレルギーの存在も考慮すると、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} に比して耐光性に多少難点はあるが、 Fe^{2+}

表1 染色ナイロン(フィルム)の金属媒染

C. I. NO.	MR -17	MB -1	MBk -17	MV -5				
染料
金属								
	Dye -Loss (%)							
	50 hr	100 hr	50 hr	100 hr	50 hr	100 hr	50 hr	100 hr
None	38.0	44.0	20.0	75.0	5.0	54.0	1.3	6.4
Co ²⁺	3.8	4.5	0.6	3.9	1.2	1.2	0	1.3
Cu ²⁺	1.3	8.1	0.6	18.0	1.2	8.6	2.5	4.4
Cr ³⁺	3.9	6.6	2.5	17.0	0	3.1	6.0	6.7
Fe ²⁺	0	4.0	6.0	68.0	5.0	12.0	5.3	6.6

A New Mordant Method without Use of Cr(VI) Compound

HIDEO KAKINOKI

Faculty of Technology, Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei, Tokyo

東京農工大学工学部教授

による媒染が有効な方向と考えられる。なお Cr^{3+} の場合には Cr^{6+} と同じ色調に媒染できるが、他の金属では染料により、 Cr^{6+} 、 Cr^{3+} と少し色調が異なる発色が得られることが多いのでこの点が今後の一つの問題である。

このほか、金属イオン媒染は媒染染料のみならず、キレート化し得ないようなモノオキシアゾ系の酸性染料や塩基性染料の耐光性をも向上させる(表2, 3, 4)。

これらの結果は染料自身のキレート安定化による耐光性の向上という従来の観点からでは説明できず、電顕による染色染料の物理的状態の検討結果から、金属イオンによる染色染料の凝集と配向から考察した方がむしろ妥当であることを示している。このように金属イオンに染色染料の凝集剤の役割を推定すると、金属塩ばかりでなく新しい型の金属化合物(例えば金属キレート)を使用する耐光性の良好な新しい媒染法が開発される可能

表2 染色ナイロン布のポリアクリルアミド(PAAm)-金属キレート媒染

<chem>Oc1ccc(N=Nc2ccc(S(=O)(=O)O)cc2)cc1</chem> (MBk-17)		
試料	Dye-Loss (%)	
	50 hr	100 hr
Standard	37.0	62.0
Cu^{2+}	16.0	24.0
PAAm- Cu^{2+} キレート	5.0	10.0
Cr^{3+}	1.0	5.0
PAAm- Cr^{3+} キレート	0	0.6
Fe^{3+}	28.0	44.0
PAAm- Fe^{2+} キレート	20.0	32.0

表3 羽二重のポリアクリルアミド(PAAm)-金属キレート処理

<chem>CCOC(=O)c1ccccc1C(=O)c2cc(Oc3ccc(NCC)cc3)cc2[N+](=O)[O-]</chem> (BR-1)		
試料	Dye-Loss (%)	
	50 hr	100 hr
standard	12.8	19.9
Cu^{2+}	1.0	1.0
PAAm- Cu^{2+} キレート	2.1	2.5
Cr^{3+}	6.4	15.1
PAAm- Cr^{3+} キレート	4.4	7.2
Mn^{3+}	4.4	15.1
PAAm- Mn^{3+} キレート	4.1	11.4

表4 モノオキシアゾ系染色羽二重の金属処理

C. I. NO.		AO-7		AR-9	
染料 金属
	Dye-Loss (%)				
	50 hr	100 hr	50 hr	100 hr	
None	24	39	22	38	
Co ²⁺	5	13	10	19	
Cu ²⁺	4	5	6	6	
Cr ³⁺	22	31	21	37	

性がある。

2. ポリマーキレート媒染

上述したような金属塩による媒染により染色の耐光堅牢度を著しく向上させることができるが、媒染排液の公害規則などの点から、特に Cr^{6+} の溶液での媒染は非常に困難となっている。またこれらの媒染では、媒染中に染色染料の溶出、発色の不鮮明さ(くすみ)などの短所がある。そこで我々はポリマーキレート媒染と称する新しい方法を開発した。

このポリマーキレート媒染の特色は、例えばポリアクリルアミドのような水溶性ポリマーと酢酸クロム(Ⅲ)から容易に生成するポリマーの Cr^{3+} キレート水溶液を染色布に含浸させた後、スチーミングすることにより短時

図1 MBk-17 染色ナイロン (film) のポリアクリルアミド(PAAm)- Cr^{3+} キレート媒染

間で媒染できることである。

この操作では Cr^{3+} イオンの排出は僅かであり、 Cr^{3+} キレート水溶液への浸漬時間も極めて短かく温度も低い
ため染色染料の溶出は問題にならない。

図1はMBk-17で染色したナイロン布を Cr^{6+} 、 Cr^{3+} 塩及びポリアクリルアミド- Cr^{3+} キレートで媒染したときの経時変化である。

金属塩媒染は高温での染色染料の溶出が著しいので約70℃、ポリマーキレート媒染法は室温で10分間浸漬した後90～95℃でスチーミングを行なった。

Cr^{6+} 、 Cr^{3+} ともに完全に媒染するには約90分を要し、一方、ポリマー- Cr^{3+} キレートではほぼ20分で完全に媒染できる。またポリマーキレート媒染の好ましい点は鮮明な発色を得ることである。これは多分、 Cr^{3+} および Cr^{6+} 塩で媒染したものは図1に示すごとく、 $\lambda_{\max}=570, 610\text{nm}$ に2つの吸収をもち、これがくすみの原因であり、ポリマー- Cr^{3+} キレート媒染では $\lambda_{\max}=570\text{nm}$ に1つの吸収しか示さないことが鮮明な仕上りの原因と推定される。

耐光堅牢度においても表2から明らかなように、金属塩媒染よりもさらに高い耐光性を与えることができた。

ポリマーキレート媒染により耐光性の向上が認められたのは、前述の媒染染料だけでなく、塩基性染料についても良好な結果が得られた。表3はRhodamine 6GCPで染色した羽二重の金属塩およびポリマーキレート処理したものの耐光性の評価の結果である。

3. おわりに

以上、クロム対策の一つの可能性として Cr^{6+} を用いない金属塩およびポリマーキレート媒染について我々の研究を中心に述べたが、何分にもまだ研究が緒についたところであり、今後の精力的な研究によってこの新しい媒染方法の展望と限界を見きわめることから、より完全なクロム対策とすることができればと考えている。

なおポリアクリルアミド- Cr^{3+} キレートは排水中でも光に当たると不溶化するので、排水中の重金属処理については心配がない。

(昭和51年6月20日受理)

ニューファミリー

ニューファミリーとは「戦後生れの世帯のことで消費欲が強く、ヤングの時はファッションリーダーであり、結婚してからも消費をリードして行く。セルフ・サービスの慣れしており、消費面では豊かさと合理性を追求する特徴があり、購買の決定権は家族が平等に握り、時には子供の嗜好が大きな影響を与える世帯」のことをいう。

その生活パターンとしては次のことがあげられる。

1. ファッションに対する意識行動レベルが高い。
2. 家族全員としてのファッションの関心が高い。
3. 生活パターンの洋風化が進んでおり、音楽が生活にとけこんでいる。
4. 他人との差別化や個性を強調する度合いが高い。
5. 自然回帰の意識が強い。
6. 日常の生活環境に美を付け加えたい。家の中に美を持ちこみ、美的にする行動や買物をしたいと考えている。
7. したがって家具やインテリアに対する意識が高い。
8. 夫と妻とは対等であり、夫の家事協力への要望が強い。
9. 旅行などレジャーへの行動が多い。(T.M.)

カラー電子写真とデザイン

デザインに湿式カラー電子写真技術を応用したもの。電子写真は光導電体の表面に暗所で静電気を与え、次に露光し、残った静電潜像を色材で現像するという画像形成法で複写機の分野ではよく知られた方法である。

最近阪田商会の開発したエクタイトルカラーシステムはデザインの分野に応用したもので、従来の銀塩写真では得られない、次の特徴をもっている。

1. 黒白フィルム素材を用いて焼付け、色付け、部分多色を含む色重ねが簡単にできる。
2. 任意の希望する色が自由に得られる(基本色トナー〈Y, M, C〉の任意の混合が可能である)。
3. エッジ効果の利用、反転トナーの利用によりボカシ効果、影付け効果、ソーラリゼーション効果などが簡単にでき、クリエイティブな作品が期待できる。
4. 銀塩より明度の高い鮮明な色の再現が可能。
5. 処理時間が1色当り30秒程度と極めて早い。
6. 素材の選択範囲が広い。

これらの特徴を生かして、デザインの多様化、省力化に役立つ方式である。特に決ったデザイン・パターンに対する色替えには最適であろう。(H.K.)