染色加工特集

反応染料の現状と動向

河野甲子三郎

1. はじめに

1世紀以上にわたる合成染料発展の歴史をひもとくと、セルロース繊維染色加工分野で画期的な出来事として次の四つを挙げることが出来る。

- 1) インダンスレン染料で代表される建染染料の出現
- 2) ナフトール染料の出現
- 3) ビグメント・レジン・カラーの出現
- 4) 反応染料の出現

インダンスレン染料は比類のない最高の堅牢度によって、ナフトール染料は繊維上で一種の染料を合成して染色するという画期的な染色機構によって、ビグメント・レジン・カラーは適用繊維素材の範囲を拡大し、またその使用法の容易さによって、そして反応染料は色相鮮明、堅牢度良好、加工法の多様性に加え、化学反応によって繊維と結合するという画期的な染色機構によってそれぞれ重要な地位を占めている。

以下セルロース繊維用染料の本命と見られる反応染料につき述べてみることにする。

2. 反応染料の現況

反応染料は羊毛、絹、ナイロンなどにも用いられるが、主用途はセルロース繊維の染色捺染であって、大部分の反応染料がこの目的に消費されているのは周知の通りである。そこで我国のセルロース繊維の生産量と反応染料の内需、輸出入並びにセルロース繊維用その他染料の内需量の推移を昭和43年から51年までグラフ化したのが図1と図2である。図1から明らかなようにセルロース繊維合計（アセテートを除く）は43年比51年は約24%減、木綿で同じく約9%減となっている。次に図2を見ると、セルロース繊維用染料合計（反応、直接、バット、ナフトール、硫化染料の合計）は同じ期間に約23%減となっていて、セルロース繊維生産量の推移とほぼ同歩調

をとっていることが分る。セルロース繊維用染料のうちバット染料はほぼ横這い、直接、硫化、ナフトール染料が大幅低下しているのに反し、反応染料のみが着実に増加しており、同じ期間中に約2.8倍にも増加している訳である。これと併行して反応染料の輸出入も増加していて、これまでずっと輸出より輸入の方が圧倒的に多かったのであるが、近年輸出の伸びにも目ざましいものがある。図2の反応染料の内需並びに輸入のプロットに際立っているように、オイルショック前の42、43年の異常さが窺われる。

繊維用合成染料の中に反応染料が占める割合は51年で数量では約7%であるが、金額では約12%の120億円前後と見られ、金額では分散染料、酸性染料に次いで第3番目である。

次に世界に眼を向けて見ると、世界中での合成染料生産量は年80万トン前後と見られ、その中反応染料は約2万3千トン消費されていて、その中染色分野に約54

図1 セルロース繊維生産量推移

Present situation and movement of reactive dyestuffs
KINESABURO KOHNO
HOECHST JAPAN LTD.

ヘキストジャパン(株)応用技術部部長

図2 セルロース繊維用染料内需推移
と反応染料輸出入推移

%, 捺染分野に約44%使用されていると見積られている。地域別に見ると西ヨーロッパが約5,000トン, 東ヨーロッパが約4,200トン, 日本を除くアジアが約5,100トン, 北米が約2,300トン, 中南米が約1,400トン, アフリカが約1,300トン, オセオニアが約200トンとみられ, 日本が約3,500トンであるので, 世界におけるマ-

ケットシェアは約15%ということになる。

3. 反応染料の開発と発展

反応染料の開発については, ヘキスト社も極めて重要な役割を果たしており, 即ちヘキストの研究陣は1940年代に入る前に既に反応基を有する染料は羊毛にも堅牢に染着させることが出来ることを確めており, 1948年以降ヘキスト研究陣はビニル・スルホン基, 或いはスルホン基より派生する基を含む染料にその研究対象を絞って来たのである。この研究はヘキストの技術者 Heyna のアイディアに端を発し, その共同研究者 Schumacher と共に1949年7月19日「有機染料を各種繊維上に固着させる方法」につき特許の出願を行った¹⁾。そしてこの研究は1952年に最初の羊毛用反応染料として Remalan 染料の開発というかたちで結実したのである。

一方, ICI の Ratee と Stephan も染料と繊維との反応という原理を発見し, クロロトリアジン系反応染料 Procion 染料をセルロース繊維用に開発上市したのが, 1956年であった。続いて翌年, セルロース繊維用反応染料として, ヘキストがビニル・スルホン系 Remazol 染料を, チバがクロロトリアジン系 Cibacron 染料を上市して, 反応染料の幕開けとなったのである。その後表1に示されるように数多くの反応染料が開発され, 市販に移されているが, このビニル・スルホン系とクロロトリアジン系反応染料が日本のみならず, 世界市場に於いても重要な位置を占めているのは周知の通りである。

表1 繊維用反応染料

No.	発表年	名 称	メーカ	化 学 構 造	反 応 基 の 呼 称
1	1952	Remalan	Hoechst	$(Fb)-SO_2-CH=CH_2 + (Fb)-SO_2-CH_2-CH_2-OSO_3H$	vinyl sulphone and sulphatoethyl sulphone
2	1954	Cibalan Brilliant	Ciba	$(Fb)-NH-CO-CH_2Cl$	monochloroacetic acid amide
3	1956	Procion M	ICI	$(Fb)-NH-\begin{array}{c} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{array}-\begin{array}{c} Cl \\ \end{array}$	dichlorotriazine
4	1957	Pricion H	ICI	$(Fb)-NH-\begin{array}{c} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{array}-\begin{array}{c} Cl \\ \end{array}-NH-R$	monochlorotriazine
5		Cibacron	Ciba	ditto	monochlorotriazine
6		Remazol	Hoechst	$(Fb)-SO_2-CH_2-CH_2-OSO_3H$	sulphatoethyl sulphone
7	1958	Remalan Fast E	Hoechst	$(Fb)-SO_2-CH_2-CH_2-OSO_3H$ metal complex dye	sulphatoethyl sulphone
8	1960	Drimaren	Sandoz	$(Fb)-NH-\begin{array}{c} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{array}-\begin{array}{c} Cl \\ \end{array}$	trichloropyrimidine

No.	発表年	名 称	メーカ	化 学 構 造	反応基の呼称
9		Reacton	Geigy	ditto	trichloropyrimidine
10		Levafix	Bayer	$(Fb) - SO_2 - NH - CH_2 - CH_2 - OSO_3H$	sulphatoethyl sulphonamide
11	1961	Levafix E	Bayer	$(Fb) - NH - CO - $	dichloroquinoxaline
12		Cibacrolan	Ciba	4 参照	monochlorotriazine
13		Primazin	BASF	$(Fb) - NH - CO - CH_2 - CH_2 - Cl +$ $(Fb) - NH - CO - CH_2 - CH_2 - OSO_3H$	chloropropylamide and sulphatopropylamide
14	1962	Wool Fast Turquoise Blue SW	Hoechst	$(Fb) - SO_2 - NH - CH_2 - CH_2 - SSO_3H$	thiosulphatoethyl sulphonamide
15		Lanasyn Pure Blue FBL	Sandoz	$(Fb) - CH_2 - NH - CO - C = CH_2$	α -chloroacrylamide
16		Drimalan Scarlet	Sandoz	$(Fb) - NH - CO - CH_2Cl$	chloroacetic acid amide
17		Mikacion	Mitsubishi/ Nihon Kayaku	3 参照	dichlorotriazine
18	1963	Remazolan	Hoechst	6 参照	sulphatoethyl sulphone
19		Reatex (Elisiane)	Francolor	$(Fb) - NH - CO - $ $(Fb) - NH - CO - $	dichlorophthalazine benzchlorothiazole
20	1964	Procilan	ICI	$(Fb) - NH - CO - CH = CH_2$ metal complex dyes	acrylamide
21		Primazin P	BASF	$(Fb) - NH - CO - CH_2 - CH_2 - $	dichloropyridazine
		Solidazol	Cassella	$(Fb) - NH - CO - $ $(Fb) - NH - CO - CH_2 - CH_2 - SO_2R$	dichloropyrazine alkylsulphone propylamide
22	1965	Calcobond	Am. Cyanamid	$(Fb) - NHCH_2OH$	
23	1966	Lanasol	Ciba	$(Fb) - NH - CO - C = CH_2$	α -bromoacrylamide
24		Sumifix	Sumitomo	6 参照	sulphatoethyl sulphone
25		Celmazol	Mitsui	6 参照	sulphatoethyl sulphone
26	1967	Lanafix	Sumitomo	$(Fb) - CH_2 - NH - CO - CH_2 - CH_2 - SO_2$ $- CH_2 - CH_2 - OSO_3H$	sulphatoethyl sulphone acrylamide
27		Solidazol N	Cassella	$(Fb) - NH - CO - $	vinyl sulphone
28		Levafix P	Bayer	$(Fb) - NH - $	methyl sulphonylchloromethyl pyrimidine
29	1968	Cibacron Pront	Ciba	$(Fb) - NH - $	monochlorodifluoropyrimidine
30		Reactofil	Geigy	8 参照	trichloropyrimidine
31		Diamira	Mitsubishi	6 参照	sulphatoethyl sulphone
32	1970	Verofix	Bayer	$(Fb) - NH - $	monochlorodifluoropyrimidine

No.	発表年	名 称	メーカ	化 学 構 造	反応基の呼称
33		Levafix PA	Bayer	ditto	monochlorodifluoropyrimidine
34		Reactolan	Geigy	ditto	monochlorodifluoropyrimidine
35		Drimalan F, R	Sandoz	ditto	monochlorodifluoropyrimidine
36		Hostalan	Hoechst	$(\text{Fb})-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$	methyl taurinoethyl sulphone
37	1973	Solidazol P	Hoechst	27 参照	methyl sulphonylchloromethyl pyrimidine
38	1976	Kayacron	Nihon Kayaku	4 参照	monochlorotriazine
39		Diacron	Mitsubishi	4 参照	monochlorotriazine
40		Sumifix H	Sumitomo	4 参照	monochlorotriazine

4. 反応染料の化学的染着機構

4.1 付加反応型

このタイプに属する代表的なものがビニル・スルホン系反応染料 Remazol で、その一般反応式は次の通りである。

これまでの研究によれば、上の反応速度に影響を及ぼすファクターとしては次の2つが挙げられる。

- a) 温度：温度が10℃上ると反応速度が2~3倍になる。
 b) pH：pHが高くなる程反応速度も大きくなるが、これについては使用アルカリの種類という問題もからんで来るので、その影響の程度は温度のそれ程明確に示すことは出来ない。

温度の影響を示すものとして、図3に電位差滴定法によってスルファートエチル・スルホン染料がビニル・スルホンを生成する進行状態が示されている。この図より、低いpHでも温度が上るに従ってビニルスルホンが生成

図3 温度のビニル・スルホン生成に及ぼす影響

していることが明らかである。

その他ビニル・スルホン基を発生させる基としては次のようなものが挙げられる。

この最後に挙げたものは Hostalan という名称で羊毛用反応染料として市販しているものである。

表1に示された中では Procilan, Levafix, Primazine, Lanazol 及び Lanafix 染料等がビニル・スルホン系染料同様に付加反応という型で反応する。ビニル・スルホンのハロゲン誘導体については Wolf 及び Stefaniak²⁾により研究報告されている。

4.2 置換反応型

このタイプ製品のうち最も重要なものとしてはクロル・トリアジン系染料が挙げられるので、以下の説明についても、この染料を例にとって話を進めることにする。

Procion 染料として知られるジクロル・トリアジン系染料の反応機構は上記のようで、その他種々のモノクロル・トリアジン系、トリクロル・ピリミジン系、ジクロルキノキサリン系、ジクロルフタルアジン系、ジクロル・ピリダゾン系およびモノクロル・ジフロロ・ピリミジン系染料も同じような反応機構になっている。

Siegel³⁾ は反応染料の可能性につき興味ある報告を行っている。

以上の2つの項に記された化合物の他にもこれまでに製品化されていないというだけで、この種の反応をするものも決して少なくない。その例として次のものがある。

ブロムアミノ酸及びその誘導体⁴⁾

キニザリン-2-スルホン酸とその誘導体³⁾

o-ブロモ-o-ヒドロキシアゾ染料⁵⁾

反応染料製造用としては更に次の如きものが応用可能である。

ジニトロハロゲン・アニリン誘導体⁶⁾

ニトロフルオロフェニル・スルホン誘導体⁶⁾

これらは、この種の置換型の反応をする化合物のすべてを網羅するものではない。然しすべてをここで列挙するということは当稿の枠をこえるもので、余り意味がないと考えられるので、ここでは行わないこととする。

ヘキストにおいても、更に均染度及び堅牢度の高い染料の開発を旨とし、他の新しい反応性化合物について鋭意研究を続けており、例えば次のようなものが研究対象に取上げられている。

テトラ・フルオロ・シクロブチル染料

クロル・ビニル・スルホン染料

チオスルファト・エチル・スルホンアミド染料

また次の諸染料が特許明細書に述べられている⁷⁾。

以上のように世界各地において反応染料についていかに真摯な研究が行なわれているかということを十分察知しうる。そしてある反応染料が実地に於て良好な結果をおさめうるかどうかはその化学組成ではなく、その応用技術特性により決定されるということが出来る。

この応用技術特性に深く関連するのが、各種反応染料の反応性で、反応性が余り速過ぎても遅過ぎてもよくないのである。現在市販されている主要な反応染料の相対的な反応性を略図したのが図4で、これから明らかにように、同種族に属する染料でも個々の染料について見ると程度の差はあるけれども反応性に相異がある。

図4 各種反応染料の相対反応性

5. 染色捺染加工分野での動向

反応染料は前述の如く、温度とアルカリ剤またはアルカリ濃度を変えることによって繊維との反応性を自在にコントロールすることが出来るので、その染色・捺染方法は多岐にわたっている。その一つ一つについてここで説明することは紙面の都合もあって本稿の目的でないので省くこととして、現在話題になっている二、三の加工法につき説明することとする。

その一つは Remazol 染料の短時間パッド・バッチ法と呼ばれるもので、染料をアルカリと一緒にパディングし、その後乾燥することなく、巻上げるか、振り落して、数時間常温で放置しておく間に染料が繊維と反応して固着するという方法である。この方法は以上のように熱エネルギーを必要としないので、オイル・ショック以後省エネルギーということで脚光を浴びている。また染料と繊維との反応が常温で徐々に進むために、その間に繊維上での染料の分布が均一化されるために染面が非常に

良いことが特徴である。このような利点を応用して連続化は無理とされていた木綿丸編ニットの短時間パッド・パッチ法による半連続染色が可能となったのである。勿論このためにはパダーとして硬度 50~55° shore のゴム引きローラを用いるというように設備の改良が必要になる。

更にジーンズ流行後の後継者と見られる別珍・コール天の染色にもこの短時間パッド・パッチ法が注目を浴びており、続々と当法を採用する工場が増えている。

次に木綿ニットの低浴比ウィンス染色が挙げられる。従来、ウィンス染色と言えば浴比 1:15~30 が常識であったのを発泡剤と柔軟剤とを併用して浴比 1:6~10 で染色を行うというもので、浴比が小さいために塩類の使用量が少なくなり、経済的且生態学的にも良いということで、省資源・省エネルギーにつながる。この発泡剤と柔軟剤としてサンド社では Drimaren X 及び K 染料用にそれぞれ Sancowad CO liq. と Dilasoft TF liq. の使用をすすめており、ヘキスト社では Remazol 染料用に Hoe. T 1421 と Hoe. T 2594 を染色処方に組んでいる。

捺染分野で特筆すべきは静電スプレー装置とウルトラ・ラビッド・スチーマの開発である。静電スプレー装置はヘキスト社、サンド社と機械メーカーのミューラ社との共同開発によるもので、Remazol 染料を印捺、乾燥後、染料固着のためのアルカリ付与をスプレー法によって行うもので、静電気を利用することによって生地へのアルカリ液の付与を均一に行なえるようになっている。図 5 にスプレー装置とスチーマを組合わせた場合の 1 例を示す。このスプレー法の特徴は従来の固着用アルカリ液付与設備、例えばパディング・マングルに比べその付与量が著しく小さく繊維重量に対して僅か 20% にまで下げることが出来ることである。従ってケミカルコストを最小限に抑えることが出来、それによって公害防止の面でも利点がきわめて大きいのである。

図 5 静電スプレー法レイアウト

ウルトラ・ラビッド・スチーマは反応染料、特に Remazol 染料の固着用として開発されたものであるが、パット染料の固着用スチーマとしても用いることが出来る(図 6 参照)。このスチーマの付属設備として、アルカリ性固着液付与装置、蒸気過熱器、赤外線予熱器、蒸気量

図 6 ウルトラ・ラビッド・スチーマ(ニット用略図)

測定装置が付くようになっている。固着液付与装置として、前記のスプレー装置と組合わせると理想的である。スチーミング時間は、使用ケミカルの種類および量を変えることにより後続の洗浄工程の加工速度に合わせて調節できるが、通常 Remazol 染料で 5~8 秒間である。このスチーマはその蒸気利用機構が理想的とも言えるもので、蒸気消費量がその加工能率との兼合いに於て極めて小さいという特徴としていて、これもまた省エネルギーを目指しているのである。

最後は反応染料/反応染料による防染方法で、反応性の異なる 2 種類の反応染料を用いることによって着防を行うという方法である。これによって従来顔料/反応染料で防染されたものより、高付加価値製品を生み出そうという訳である。この方法は未だ問題がすべて解決されたとは言えないが、今後の発展が期待される分野である。

6. おわりに

オイルショック以来、省エネルギー、省資源、省力化が叫ばれ、化学物質の毒性並びに環境保全に関する法規制、更には発展途上国の追い上げと対ドル円の切上げ等、構造不況業種と呼ばれる日本の繊維工業は前途多難ではあるが、夜があれば必ず夜明けがあるという希望をもって一つ一つ困難を克服して行く努力をする以外に道はないと思われる。このような状況の中にあつて反応染料は応用加工特性が多様であるので、省エネルギー、省力化および高付加価値製品の工業化というような時代のニーズに即応できるという意味で、今後も最も重要な染料

の一つとしてその地位を保ち続けるであろう。

文 献

- 1) Hoechst, Verfahren zum Fixieren wasserlöslicher organischer Verbindungen auf Unterlagen faseriger Struktur, German Patent 965902, 19. 7. 1949
- 2) E. Wolf, St. Stefaniak, Über eine neue Gruppe von Reaktivfarbstoffen, *Melliand Textilber.*, 47 (1966), pp. 767-772
- 3) E. Siegel, Chemie der Reaktivfarbstoffe, *Chimia* (1968), pp. 100-114
- 4) J. Nüsslein, Reaktivfarbstoffe, *SVF-Fachorg.* (1959), pp. 152-154

- 5) S. Seshadri, K. V. S. Mani, part I: α -Bromoanthraquinone Derivates and Quinizarin-2-sulfonic Acid, *Text. Res. J.* (1970), pp. 1106-1110; part II: o-Bromo-o'-Hydroxyazo Dyes, *Text. Res. J.* (1970), pp. 1111-1114
- 6) A. Bühler, R. Casty, Hohechte Reaktivfarbstoffe für Wolle, *Melliand Textilber.*, 48 (1967), pp. 693-696
- 7) W. Möck, Die Bedeutung aromatischer Chlormethylverbindungen für die Herstellung von Reaktivfarbstoffen, thesis No. 8213, Stuttgart 1962

(昭和52年10月19日受理)

第 77 回繊維加工研究委員会 (関東) 記録

日 時: 昭和 52 年 9 月 30 日 (金)

会 場: 日本染色会館会議室 (東京都千代田区四番町 4)

出席者: 代田委員長ほか 28 名

(I) 酸性染料による染着挙動の合理的推定について

(日本化薬株式会社) 松村征吾

酸性染料によるナイロン, 羊毛染色における昇温染着曲線を温度, pH, 染色濃度, 助剤の有無, 浴比の 5 要因, 2~4 水準の実験データより作図的に描く方法について説明された。氏らが確立した恒温染着曲線を表わす式をもとに, L_{10} 直交配列による各 16 回の実験により代表的な酸性染料の染着曲線を推定し, 実測値とのずれを解析したうえ, 染色条件間の交互作用の数式化による

データの修正により, 推定精度が大巾に向上することについて述べられた。

(II) 反応染料染色における問題点について

(東京農工大学工学部) 森田全三

反応染料の化学構造の多様性について, 最新の知見を加えて述べられた後, その染色過程の特異性をセルロース中の染料の拡散, 染着平衡等を中心に実験データをもとに説明されるとともに, 各種反応染料のセルロースとの諸反応や加水分解反応の複雑さについて詳説され, これらの基礎資料をもとに反応染料の固着率向上の方策, 染色堅ろう度, 酸素系漂白剤と含金属反応染料染色布との関係等, 染色実際面に対する見解を述べられた。