「次世代への染料・染色加工」特集

今後の染料R&D

檜 原 利 夫

1. はじめに

繊維用合成染料の歴史は、1856年イギリスのPerkinにより開発された紫色の塩基性染料Mauveによって幕がきっておとされた。

この発明から、ちょうど100年後の1956年にセルロース用反応染料が発表されるが、この間に現在使用されている全ての染料種属が開発された。

Mauveの発明以来140余年、おそらく何十万という数の染料が合成、研究されたと推察され、この内Colour Index掲載の染料は約6000種にも及んでいる。

したがって染料のR&Dは、やり尽くされたのではないかという素朴な疑問が生じるかもしれない。

しかし、現実問題として、既存の染料では満足させ得ない市場ニーズが存在しており、今後とも染料および染色プロセスの開発に挑戦していかなばならない。

2. 各種属染料の開発の歴史

表1¹⁾に各種属染料について開発された年度およびその開発者を示す。

これら開発の歴史を紐解くことは我々染料の研究者にとって意義深いことである。

当時の市場ニーズ・要求を満たすべく、染料開発にかたむけた先人達の創造性・情熱、さらには開発した染料が染着よく堅牢に染色できることを確認し得た瞬間の歓喜・興奮が伝わってくる。

表1 各種属染料の開発の歴史

年代	染料種属	商品名	開発者
1856年	塩基性染料	Mauve	Perkin
1860年	酸化染料	Aniline Black	Calvert
1862年	酸性染料	Soluble Blue	Nicholson
1878年	建染染料	Indigo	Baeyer
1884年	直接染料	Congo Red	Böttiger
1889年	酸性媒染(クロム)染料	Diamond Black F	Lauth, Krekeler
1883年	硫化染料	Vidal Black	Vidal
1901年	建染染料	Indanthrene Blue RS	Bohn
1912年	ナフトール染料	Naphthol AS	Griesheim Elektron
1915年	1:1型金属錯塩染料	Neolan	Ciba
1923年	分散染料	SRA / Dispersol, Duranol	British Celanese / BDC
1940年	蛍光増白剤	Blankophor	IG
1951年	1:2型金属錯塩染料	Irgalan	Geigy
1954年	羊毛用反応染料	Remalan	Hoechst
1956年	セルロース繊維用反応染料	Procion	ICI

Dyestuff R&D for Future

著者紹介 TOSHIO HIHARA

DyStar Japan Limited R&D Center

ダイスタージャパン㈱研究所 リサーチ・アソシエート

著者は、有機色素合成を専門とされ、反応型分散染料や超耐光分散染料などの研究・開発に携わっておられる。趣味は世界旅行と音楽とのこと。

本稿では、染料メーカーの立場から今後取り組まねばならない染料R&Dのターゲットについて解説していただいた。

1956年のセルロース繊維用反応染料の開発を最後に、新しい染料種属の開発がなされていないが、染料に対する市場ニーズが存続する限り、新種属染料出現の可能性は残されている。

3. 今後の繊維、染料の需要動向

現在、これら繊維用染料の年間総生産量(世界)は約54万トン、その市場規模は約8,000億円と推定される。今後の繊維、染料需要については、地域としてはアジア地域(特に、中国、ASEAN)であり、繊維としては特にポリエステル繊維の成長性が高いと期待されている²⁾。

一方、繊維用染料需要としては、ポリエステル用の分散染料、セルロース繊維用の反応染料が大きく、我々はそれぞれ年率約4%の成長率を推定している。

反応染料の高い成長率はセルロース繊維自身の伸びとセルロース繊維用染料における反応染料の使用比率の増加に依り説明される。西暦2000年には、繊維用染料の年間消費は60万トン、この内分散染料は12.5万トン、反応染料は14万トンと推定している(図1参照³⁾)。

図1 繊維用染料の消費動向

4. 染料に対する今後の市場ニーズ

今後の染料に対する市場ニーズは、以下の3分類に大別される。

1) 技術革新性

既存の染料レベルでは充分な「機能」が達成され得ず、これらの要求を満たす染料の開発に革新的技術が必要とする分野。

2) 経済性

染色トータルコストの低減をはかるために必要な染料・染色プロセスの開発を必要とする分野。

3) エコロジー・安全性

染料製造工程、染色工程で排出される廃水、廃ガス、廃棄物の地球環境へ及ぼす影響、さらには、染料・染色物の人体に及ぼす影響については、今後増々重要な課題となってくる。

これらの問題点を解決するための染料・染色プロセスの開発を必要とする分野。

以下に、それぞれ具体的なニーズをあげて紹介する。

5. 技術革新性

具体的な市場ニーズとして

- (1) 非・サーモマイグレーション分散染料
— 湿潤堅牢度改善の抜本的対策 —
- (2) 超耐光分散染料
- (3) 新繊維素材対応の染料・染色プロセス
- (4) 高固着反応染料
- (5) 耐光堅牢度の良好な鮮明色素(分散染料、反応染料)
- (6) より改善された再現性、相容性を有する三原色染料

があげられる。

この内(1), (2), (3), (4)について詳細に説明する。

5.1 非・サーモマイグレーション分散染料

分散染料は、熱エネルギーにより熱可塑性のポリエステル繊維内部を拡散し、染着する(染色工程)。

繊維表面に未染着状態で存在する分散染料を還元洗浄により除去した後、ヒートセットまたは樹脂加工を実施し、ポリエステル染色物を得る。

図2 ポリエステル繊維におけるサーモマイグレーションの概念

図2からわかるようにヒートセットなどの熱処理により、繊維内部の分散染料がサーモマイグレートして繊維表面、または樹脂中へ移行する。

これらサーモマイグレートした分散染料が洗濯時、脱離し他繊維を汚染する結果になる。

この現象は室温においても長時間経過することによ

図3 各種繊維におけるサーモマイグレーション性

でも発生することがある。

C.I. Disperse Red 167.1を用いて3種類の繊維におけるサーモマイグレーション率を測定した(図3参照)。

図3から、ポリエステル/セルロース混紡素材においては、セルロースがサーモマイグレーション性を加速させており、スパandexで代表される伸縮性素材については、結晶化度が小さいことに起因しサーモマイグレーションが容易に起こる事が分かる。分散染料のサーモマイグレーションを利用し染色して、還元洗浄後はサーモマイグレーションをさせないという一見矛盾する技術が達成できれば伸縮性素材、マイクロファイバー素材、ポリエステル/セルロース混素材などに対する湿潤堅牢度の根本的解決策となりうると考えている。

5.2 超耐光分散染料

ポリエステル繊維は、乗用車、バス、列車などの内装材および一般家庭でのインテリアなど多岐に亘って利用されている。これら長時間日光に曝露される内装材分野においては、より優れた耐光性が要求されている。

一方、風合い、感性を重視する新合繊素材、例えばマイクロファイバー糸使いや高収縮糸使いなどの素材では、

耐光堅牢度が予想外に低下することがある。

この理由としては変性ポリエステルの結晶性や繊維表面積の増加などが考えられる。

近年、上市したアゾ系赤色分散染料Dianix® Red HL-FSと既存品で最高の超耐光性を示すアントラキノン系のC.I. Disperse Red 86との比較を示す(図4参照)。

新規開発のアゾ系分散染料は、超耐光性、昇華堅牢度、着色力のいずれも優れていることがわかる。

アントラキノン系よりも超耐光性に優れたアゾ系赤色染料を開発することは非常に難度の高いテーマであると考えられてきたが、今回の開発成功はこの点で大変意義の深いものである⁴⁾。

この分野は今後とも重要なR&Dのターゲットであり、たゆまざる挑戦が不可欠である。

5.3 新繊維素材対応の染料

日本の合繊メーカーは繊維の分子設計、革新的な紡糸技術あるいは様々な複合技術を駆使し、ユニークな差別化原糸を開発し、種々の機能性、感性を備えた商品を展開している。

ポリエステルとナイロンからなる分割型超極細繊維もこれら機能商品の一つである。特長として薄起毛調の風合い、高い生産性があげられ、今後の理想的な形態の繊維であると期待されている。

しかし、問題点として次の2項目があげられている。

- ① 濃色性
- ② 湿潤堅牢度(ナイロン繊維に染着している分散染料に起因)

これら問題点を解決しうる染料、染色プロセスの開発が染料メーカーに課せられている。

これらの対策として分散染料母体に反応基を付与した反応型分散染料の利用があげられる。

この場合、反応型分散染料の反応基とナイロンのアミノ基との反応染着により湿潤堅牢度の問題点は解決される。しかし、完成までには地道な開発が要求される。

5.4 高固着反応染料

セルロース用の反応染料が開発され、はや40年が経過し、その間新規な反応基の開発や、新しい染色法が開発されてきた。しかし、染料固着率の低さから排水中に加水分解した染料、多量の中性塩が排出されているのが実情である。

固着率の向上を目的に反応基の複数化、染料色素のセルロース繊維への親和性の増大といった改善がなされているものの固着率は最大でも85%どまりである。

今後のターゲットは Low salt条件(10~20g/L)で95%以上の固着率を与える反応染料の開発にある。

No.	染料	*超耐光性	昇華堅牢度	着色力
1	Dianix® Red HL-FS (Azo) 	4 - 5 級	5 級	300%
2	C.I. Disperse Red 86 (Anthraquinone) 	4+ 級	3 - 4 級	100% (基準)

*TOYOTA 法

図4 Dianix® Red HL-FSとC.I. Disperse Red 86の比較

6. 経 済 性

具体的なターゲットとして、

- (1) 高発色性(高分子吸光係数; ϵ)染料
- (2) 複合素材の短時間・合理化染色プロセス
- (3) 省エネルギー染色用染料
- (4) 精練・漂白・染色の一浴同時加工システム

が考えられる。上記(1), (2)についてはさらに具体的に説明を加える。

6.1 高発色性(高分子吸光係数; ϵ)染料

アントラキノン系染料は、一般に洗濯堅牢度が不十分で、着色力が低いというデメリットがあるものの、耐光性、均染性、鮮明性に特長を有しており今だ汎用的に使用されている。一方、アントラキノン染料代替を目的として、高 ϵ を持つヘテロアゾ染料の研究が精力的に行われてきている⁵⁾。

我々は、既存のアゾ青色染料では達成できなかった高耐光性、低pH依存性、鮮明性に特長を有するニトロシアノオフェン系青色染料の工業化に成功した(図5参照)。

	アントラキノン ブルー (B-73)	新規 ヘテロ アゾ ブルー
化学構造		
$\epsilon (\times 10^4)$	2.6 (1.0)	6.1 (2.4)
色 相	基 準	著しく鮮明

図5 新規 ヘテロ アゾ ブルー染料

6.2 複合素材対応短時間・合理化染色プロセス

複合素材は単一の素材では得られない風合い、外観、機能を表現できる。

これらの複数の相乗効果により、高度な素材の創造が期待できるため、今後とも重点的に研究される分野である。

一方、実際の染色においては、複合素材ゆえに異種属染料の使用を余儀なくされるケースが多く、染色条件の非適合性、同色性、染料の相互汚染性など多くの問題点を抱えている。この分野は重要なR&Dのターゲットである。

7. エコロジー・安全性

- ・発癌性染料の使用禁止
- ・ドイツ連邦保健省の特定アミン規制⁶⁾
- ・繊維製品の安全性(Eco-tex Standard100など)⁶⁾
- ・排水、廃棄物規制(ISO 14000など)

といった規制・規格が実施され、人や生態系に与える影響に重大な関心が払われている。今後、染料メーカーとしてもR&Dの重点を置かねばならない分野である。

具体的には

- 1) 完全吸尽染料の開発
- 2) 生分解型分散剤および染料の開発
- 3) 含金属染料の代替染料(非含金属染料)
- 4) 排水を生じさせない染色システム

があげられる。究極的には、排水を出さない染色プロセスの開発が望まれ、アイデアとしては

- (1) 超臨界CO₂染色
- (2) 気相染色
- (3) インクジェット染色
- (4) 泡染色
- (5) 染色水のリサイクル

などが思いつくが、設備、コスト、生産性などクリアすべき課題も多く短期的には実現が困難であるとみている。

8. おわりに

以上述べたどの項目をとってみても非常に難度の高いR&Dテーマであるが、挑戦するに値するテーマである。本稿では、染料メーカーのR&D従事者の見地から今後のR&Dテーマをまとめたが、重要な市場ニーズを見逃していることが懸念される。

今後とも、繊維・染色工業関連の各部門の方々と連携を密にして市場ニーズ・要求を満足させる染料の開発に取り組んでいきたい。

文 献

- 1) 安部田貞治, 今田邦彦, 解説染料化学, 色染社(1989).
- 2) 日本化学繊維協会, 化繊月報, No.7, 57(1996).
- 3) DyStar資料
- 4) 檜原利夫, 染色工業, 44, No.11,15(1996).
- 5) O. Annenら, *Rev. Prog. Coloration*, 17, 72(1986).
- 6) 岩田彬, 染色工業, 44, No.2,10(1996).