

反応性染料の染色機構

浜 崎 弥 市

1. 反応性染料について

筆者が去る昭和31年夏染色工業研究会主催の合成繊維染色加工座談会に出席したとき、英国のI.C.I (Imperial Chemical Industries Limited) より今回セルローズ繊維などに鮮明で、日光、洗濯、摩擦に対して堅牢度の高い、しかも染法の簡便である素晴らしい新型合成染料を発売するに至ったと説明し、その際木綿を黄、青、赤の三色濃淡と配合色数種のカラーカードを示されたことがあった。その当時から非常に興味をもち綿・スパンレーヨン或は合成繊維との混紡品の染色に応用したものである。最初のもは Procion Yellow R, Blue 3G, Brilliant Red 2B の3種である。この新型染料の諸性質と染料を化学的に繊維に結合せしめる、新しい染色法のもつ将来性について世界各国の染料メーカーおよび研究者のひとしく研究課題となっていたことはいうまでもない。ここでは発表された外国の研究を主体として反応性染料の進歩と応用についてふりかえって見ることにする。

2. 反応性染料の種類および性状

各国では合成染料の種属のうち直接染料は生産量が最高を占めている。これは使用量が多く、コストは比較的安価で取扱いが簡易なこと、堅牢度もまず実用性の地位にあることが原因に挙げられている。しかしながら最近目覚ましい新型染料が発明され、新しい合成繊維の生産に伴い各種の複合繊維の出回りに加

えて輸出向、内地向を問わず堅牢度の要求が一層きびしくなりつつある。この傾向は現在までの直接染料の占める地位を大きくゆきぶる結果となってきたものと思われる。直接染料の多くは概して耐水堅牢度が低いので、かれこれの批判を免がれるわけにはいかなかった。そこで多くの染料化学者はあらそつてその増強法の研究に最大の努力を払ってきたのであるが未だ完全なものは見当たらない。

反応性染料が発見されるまで、これに関する研究の歴史的過程について見ると、戦前 1937年 頃ハロゲン原子をもつ Anthrachinon Sulfonsäure 系染料をつくり、独逸特許 721.231 を得ている。この染料はアシッドサイドの染色よりも、弱アルカリ性サイドの染色によって良好な染色堅牢度を示すものである。これこそ今日の所謂反応性染料に属する独逸 Höchst 社の発見した最初のものであったが、その当時はそれ以上つつこんで研究は行われなかったようである。戦後再び同じように染料の研究が始められ、 β -oxyäthyl sulfonsäure の硫酸エーテルグループを反応基としてもつ一つの酸性染料がつくられ、独逸特許 965.902 を得た。これを基礎としてさらに研究が続けられたのである。1955年英国のブレイクレーにある I. C. I 社の染料部研究室において Stephen と Rattee 両氏が新型染料を発見し翌年“Procion”の名称で前記の黄、青、赤 3種類が発売されたのである。実に W. H. Perkin が“Mouve”という赤紫色の合成染料を発明して丁度 100年目に当る。セルローズ繊維と直接反応する染料として染料界に大きくクローズアップした。引続いてこれと同じ系統のものがスイスの Ciba 社から Cibacron 染料、さらに上記2者とその反応基を異にするものが 1957年 Höchst 社によって Remayol 染料として出たのである。なお、Geigy社のReactone 染料、わが国においても三井化成工業 KK と日本化薬 KK の両社提携により、英国 I. C. I 社よりプロシオン染料の技術を導入して国産化したものに Mikacion 染料がある。これら反応性染料は現在少

くとも5種の化学的タイプに基づく100色余が発売されていると思っている。その反応基の種類はそれぞれ異なり、それが染色性、染料の安定性、堅牢度において差を示す所以である。

3. 反応性染料の構造

現在製造される主な反応性染料には次の系統のものである。

a. クロルトリアジン系染料

Procion Dyes (英国 I. C. I)

Procinyl Dyes ()

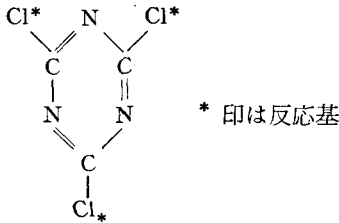
Cibacron Dyes (スイス Ciba)

b. スルホエチレン系染料

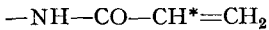
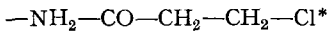
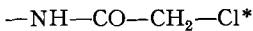
Remazol Dyes (ドイツ Höechst)

反応性染料の反応基とは染料自体が塩素のような活性反応基をもつものと、反応伝達基をもつものがある。そのうち特にシアヌル・クロライドは優れた反応基といえる。

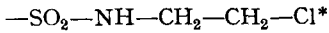
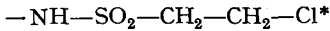
(1) トリアジン系



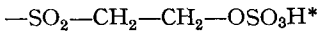
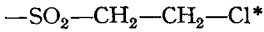
(2) カルパミノ系



(3) スルホアミン系



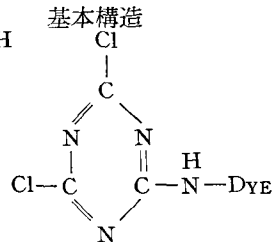
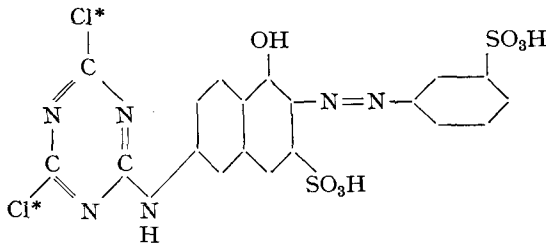
(4) スルホエチレン系



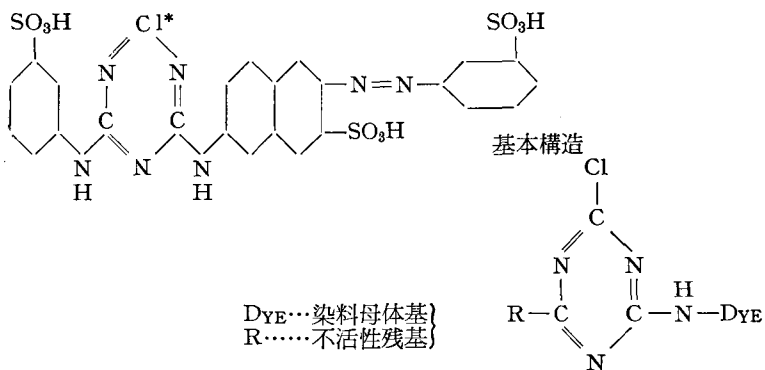
(a) トリアジン系染料

シアヌル・トリクロライドのような反応基は3個の活性塩素をもっているが、そのうち1個は染料合成の場合に染料のアミノ基と反応結合せしめる。他の2個の塩素は染色の場合にセルローズ分子の $-\text{OH}$ 基或は $-\text{NH}_2$ 基と反応して着色する。かように2個の活性塩素をもっているものをジクロール・トリアジン反応性染料という。さらにジクロール・トリアジン染料の2個の塩素のうち1個を他の染料或は中間体に結合させたものをモノクロール・トリアジン反応性染料と呼ぶ。従ってジクロール・トリアジン染料は比較的不安定であるから 弱アルカリ染浴中で $20\sim 30^\circ\text{C}$ の低温染色に適し、モノクロール・トリアジン染料は安定度が高く、強アルカリの下で 60°C 前後の高温染色に適する。すなわち、反応性染料のうち Procion H タイプ染料および cibacron 染料の多くはこの系統に属している。

(1) ジクロール・トリアジン染料

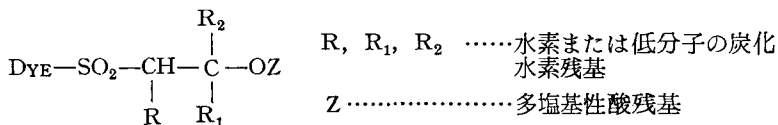


(2) モノクロール・トリアジン染料



(b) スルホエチレン系染料

独逸ヘキスト社の J. Heyna と W. Schumacker 両氏によって発見された Remazol 染料 (D. p. 96.5902 ; F. p. 1049, 287) はスルホエチレンのスルホン酸エーテルで次の一般式を与えている。



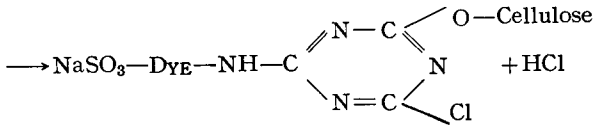
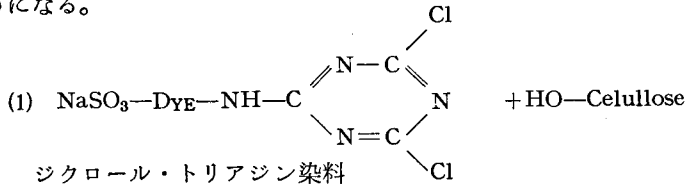
レマゾール染料については次の機会に述べる。

4. 反応性染料の性状

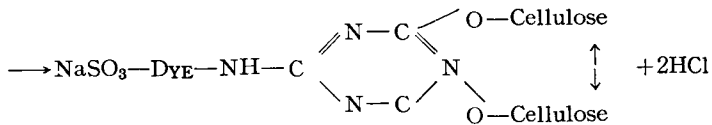
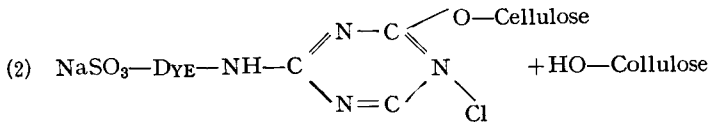
反応性染料は水に可溶性の粉末である。一種の水溶性酸性染料に属しているが、染浴に食塩または芒硝のような中性塩を多量に加えると、多少木綿に対しても吸着し或種のものには直接染料に類似する親和性をもつものもある。

2個の反応性塩素原子をもつ染料は反応性が高く、弱アルカリ性染浴中で急速に反応結合する。反応性の弱いタイプは反応性塩素原子を1個含む構造のもので、プロシオンHタイプ染料がある。Hタイプは冷浴ではセルローズと殆んど反応を示さない。60°C 前後の温度を必要とし、同時に染料は強アルカリ性

液において反応する。染浴 20°C におけるプロシオン染料の染着状態は次のようになる。

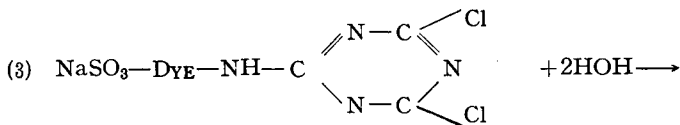


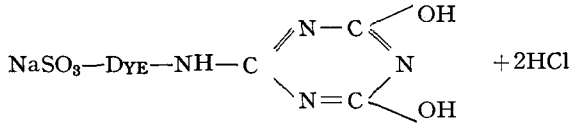
20°C で染色したものをさらに加熱すると次のように反応が進む。



最近の研究で意義のある成果は、サムナー氏によって立証された。反応はセルローズおよび水中のイオン化した水酸基 (HO⁻, Cellulose. O⁻) との間のみおこるといふ事実であるといわれている。

なお染色は水温中で行われるため水も OH 基をもつからこれと結合しようとする、このような副反応が同時におこるわけであるがこのことは避けられない





染色にあたって加水分解により OH 誘導体が生じたものは反応染色の能力を消失し、繊維と反応できる染料の量が減少するから染色条件には充分注意する必要がある。また染色槽によっても加水分解反応を生じ易い場合がおこる可能性が強い。すなわち、不連続的な染色法のように比較的大きな浴比を使用するパッケージ (Package) ジッガー (Jigger) ウィンス (Winch) 染色などに問題がある。なぜなら染料が繊維に向かって拡散するのに浴比が大きいと加水分解のおこる機会も多いからである。従って連続パッチング染法の場合は比較的問題がおこらない。これは布地が染浴内で湿潤され染料の大部分は固着が始まる以前に繊維内へ侵入するからである。一般に (2) の反応は約 70% (3) の反応は約 30% と考えられる。したがって反応性染料は冷所に貯え湿気の入らぬようにして、使用の際は必要量だけ水溶液として中性に保つべきである。

5. 反応性染料の染色機構

およそ従来の合成染料による繊維の染色法をその機構より見ると次の3つの場合が考えられる。

- (1) 物理的および化学的な吸着によるもの
- (2) 繊維中に染料を物理的に保たしめるもの
- (3) 化学結合によるもの

(1) は直接染料によるセルローズ系繊維の染色および酸性染料による絹・羊毛の染色であろう。

これは染色方法が簡便といえるが、この場合染色は吸着された染料と水溶液中の染料間の可平衡であって、染色後適当な薬剤で後処理するも、高度の洗濯

堅牢度を期待することは染着機構から見て可能性に乏しい。

(2) は建染々料, 硫化建染々料, 硫化染料, アゾイック染料 (ナフトール染料) による染色および合成繊維の原液染色などがあげられる。この場合には水または石鹼液に不溶性レーキ, 顔料の粒子が繊維基質中に物理的に保つことによって, 高度の洗濯堅牢度が得られる。しかし, 染色方法が複雑であり屢々顔料, レーキの微粒子の生産面の困難とか表面染着のおそれが多分にある。このように現在まで用いられてきた合成染料による染色方法の殆んどすべてが (1) 或は (2) に属しその両者ともそれぞれ長所もあればまた欠点もある。

反応性染料の発見により従来未開拓の分野であった (3) の方法すなわち, 化学的結合による染色での関心が大いに向けられてきたことは当然であろう。

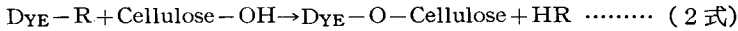
反応性染料はセルローズ分子の OH 基とエーテル結合によりまた, 蛋白質繊維に対しては遊離 $-NH_2$ 基にイミノ結合をもって強固に化学的結合をするもので, いずれもその堅牢度は遙かに直接染料の及ぶところではない。

反応性染料の染色挙動を補足的に説明しよう。

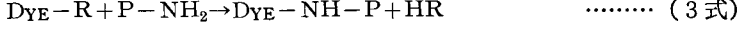
(a) 反応性染料の水溶液はアルカリの存在で加水分解をおこして木綿繊維に対し反応性を失うものである。



(b) 反応性染料の水溶液はアルカリの存在でセルローズ分子の $-OH$ 基とエーテル結合をもって染着することができる。



(c) 反応性染料は中性乃至弱酸性浴で絹・羊毛およびポリアミド系合成繊維分子の $-NH_2$ 基にイミノ結合によって染着することができる。



R …………… 反応基 P-NH₂ …………… 蛋白質繊維またはポリアミド系合成繊維分子
DYE …………… 染料母体基
DYE-R …… 反応性染料

前記のように反応性染料の木綿染色法は2式の反応に基づくものであるが、染浴にアルカリが共存する場合には同時に（1式）の加水分解を平行して反応性を失うことも見逃してはならない。すなわち、染料が繊維への染着の比率は1式と2式の反応割合によるものであるから染着量を大きくするには2式を加連し、物理的に染料分子を繊維の表面へできるだけ接近せしめ平衡式を左より右へ移行するには次の事項を考慮せねばならない。

- i なるべく低温で染色する。
- ii 中性塩を多量に染浴に加える。
- iii 繊維中に濃厚な染料液を保たしめる。

勿論反応性染料の浸染はバッチ法或はパッド法のいずれの型においても行われるが、アルカリを加えない限りは殆んどセルローズ繊維に反応性を示さないから、特にパッド用の染料として理想的である。

反応性染料による染色の理論的解明は未だ活発な調査研究の段階にあるといつてよい。

6. 反応性染料の繊維への応用

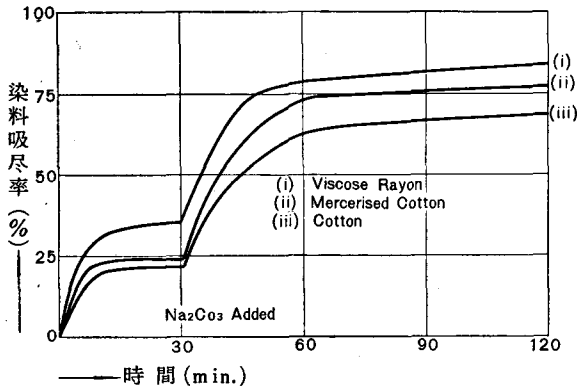
(1) 不連続染色法 Batchwise における諸要素

反応性染料の木綿染色におけるアルカリの触媒的機能は染料の加水分解とその際に生成する塩酸を中和するのが目的で染着に重要な影響を及ぼすものである。

反応性染料はセルローズ分子の OH 基に反応するのであるから今仮りに分子構造に多少の相違のあるビスコースレーヨンと漂白木綿の染色を比較すると第 I 表の如く相互間の染色性に幾分差異がみとめられる。すなわち、木綿の染料固着量はビスコースレーヨンのそれに稍劣っているから同程度の染色濃度を得るにはさらに、多くのアルカリを加える必要がある。なおソーダ灰よりも燐

酸ソーダがよい。この事実はビスコースレーヨンの分子内のアルカリセルローズに影響する意味と考えられる。殆んどすべての染料は淡色染では染浴に加えるアルカリが同量なればおよそ同じ PH 値を示すが、濃色染では染料によって幾分 PH 値は相違する。各プロシオン染料の染色に必要な平均 PH は 10.3~10.9 がほぼ適当である。

第 I 図 各繊維による影響



第 I 表 セルローズに対するプロシオン染料の最適 PH と最大固着量

プロシオン染料	ビスコースレーヨン			漂白木綿		
	温度 (°C)	最適 PH	最大固着率 (%)	温度 (°C)	最適 PH	最大固着率 (%)
Brilliant Yellow 6 GS	20	10.6	62	20	10.8	36
	30	9.8	59	25	10.6	34
Yellow RS	20	10.2—10.8	81	10	11.3	78
	30	9.3—10.6	80	20	11.0	78
				25	10.8	77
				30	10.5	76
Brilliant Orange GS	20	10.4—11.0	78	10	11.2	71
	30	9.6—10.4	77	20	10.9	75
				30	10.6	71
Red GS	20	10.6	60	20	11.0	43

Brilliant Red	2 BS	20	9.3	72	10	10.7	62
		30	9.0	70	20	10.2	60
					25	10.0	54
					30	9.8	48
"	"	20	9.7	76	20	10.5	70
Brilliant Blue	RS	20	10.6	70	10	11.4	54
		30	9.8	69	20	11.0	66
					30	10.7	64
Blue	3 GS	20	10.1	70	10	11.0	64
		30	9.8	67	20	10.7	64
					25	10.5	62
					30	10.3	53

i アルカリの種類と効率

アルカリの種類とその使用濃度が染色結果に及ぼす影響について、I.C.I では次の条件の下に研究を進め第Ⅱ表の如き結果を得た。

染 浴	Procion Blue 3GS	1.5%	染浴中にビスコース
	NaCl	50g/l	レーヨンの総糸を
	Bath Ratio	1:30	20°C で 30min 染色したのち

数種のアルカリを 2g/l の割合で染浴に加え、さらに 90 min 染色を続ける。染色後は総糸を絞り Lissapol NC, 2g/l で 85°C の下で 15min ソーピングを行い繊維上に固着している染料のパーセントを残留染浴およびソーピング液から光学的に測定した結果を第Ⅱ表に表す。

第Ⅱ表 Procion Blue 3GS の固着率におよぼすアルカリの影響

アルカリの種類	固着率 (%)	染浴最終の PH
Sodium Carbonate	66	10.26
Trisodium Phosphate	65	10.90
Ammonium hydroxide	64	10.82
Sodium hydroxide	60	12.46
Borax	52	8.85
Trimethylamine	49	11.03
Sodium bicarbonate	35	7.74

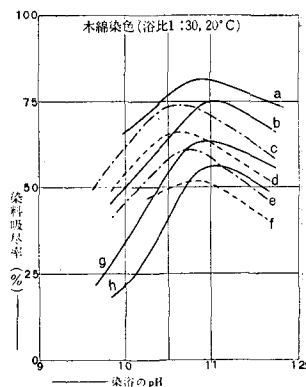
Triethanolamine	32	10.05
Methylamine	29	11.59
Dimethylamine	21	11.59
Disodium hydrogen phosphate	19	7.83
Sodium acetate	7	6.44
Ammonium acetate	3	6.38

ii 最適 pH における塩の濃度の影響

この実験には染浴に 50g/l の食塩が使用されるが、実際にはかような多量を加えることは取扱と溶解に困難を伴う。しかし木綿染色の場合に塩類を加えることは染料の物理的吸着と均染効果がある。さらにアルカリの解離に影響して染浴の pH を調節する働きがある。数種の染料を選び 20°C において食塩 25g/l を使用しアルカリ量を適宜加減して実験を行ったところ第Ⅱ図に示すように食塩の少ない方が前者よりもおよそ最適 pH0.2 単位を増加していることがみられる。この2つの結果からこの作用に相殺されて食塩の濃度は染料の固着に必要なアルカリに影響を与えることの比較的少ないことが認められる。

a	Procion Yellow	RS	50g/l	Salt
b	"	RS	25g/l	"
c	Brillians Orange	Gs	1.5%	50g/l
d	"	GS	1.5%	25g/l
e	Blue	3GS	1.5%	50g/l
f	"	3GS	1.5%	25g/l
g	Brilliant Blue	RS	1.5%	50g/l
h	"	RS	1.5%	25g/l

第Ⅱ図 最適 PH における塩濃度の影響



第Ⅲ表 Prociou Blue 3GS1.5% 染における食塩の濃度と PH の比較
(浴比 1:30, アルカリ 2g/l)

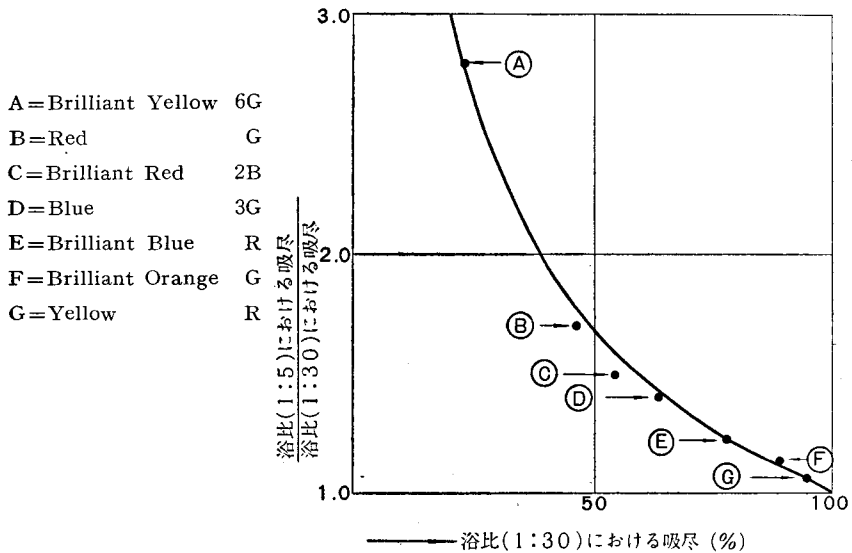
アルカリの種類	染浴最終の PH	
	25g/l NaCl	50g/l NaCl
$2\text{Na}_2\text{CO}_3 : 1\text{NaHCO}_3$	9.77	9.57
Na_2CO_3	10.48	10.25
$1\text{Na}_2\text{CO}_3 : 1\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	10.81	10.61
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	11.13	10.90
$4\text{Na}_2\text{CO}_3 : 1\text{NaOH}$	11.65	11.45

反応性染料の染色機構

iii 反応性染料の固着と浴比, 電解質物および浴温度の影響

染色に当ってコントロールすることのできる要素は, 染浴の浴比, 電解質の濃度および染浴の温度の3点であるこれについて T. Vickerstaff の研究によれば次のようである。浴比が小さいほど繊維に吸着する染料が多くなり固着が

第Ⅲ図 プロシオン染料吸尽における浴比の影響



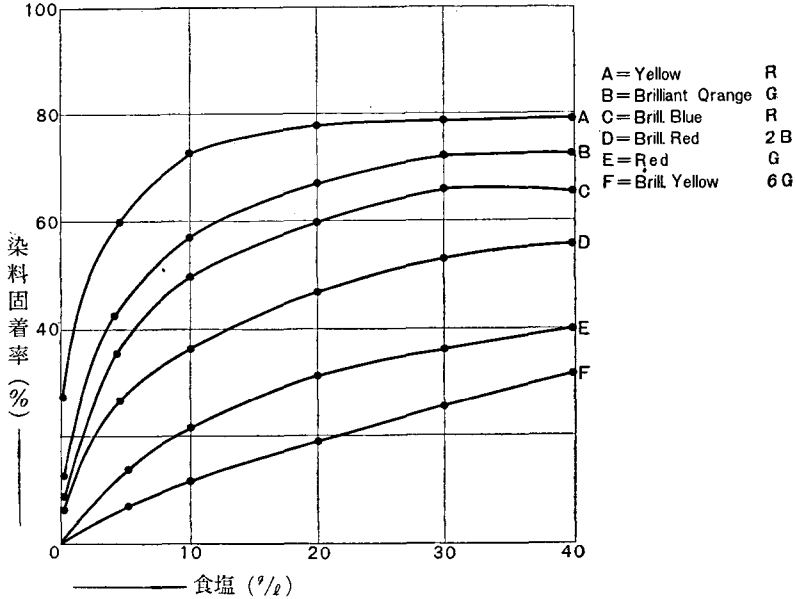
九八

よくなることは自明のことであり第Ⅲ図に示すように確認されている。

電解質の濃度が増すと直接染料の場合のように吸尽も固着もともに増加する。

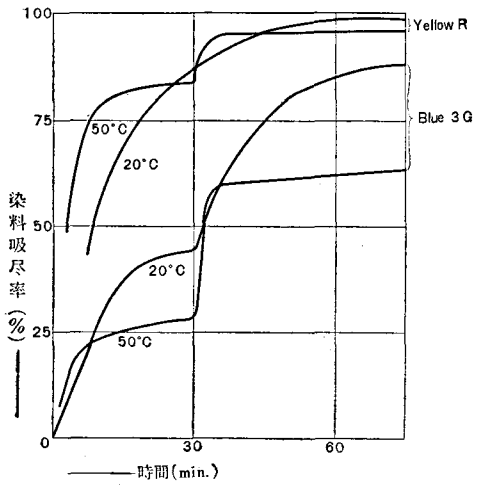
反応性染料の染色機構

第Ⅳ図 反応性染料の固着と電解質の影響



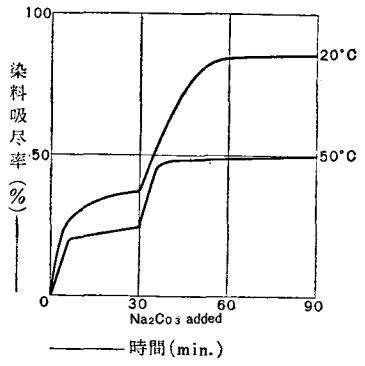
染色温度についても次のことがいえる。温度を上げると他の染料の場合もそうであるが、吸尽が減じ固着も低下する。これは広い一般化であって一部修正の必要もあろうが重要な要素の一つは分子凝集のおこることである。もし低温で高濃度の食塩を加えると溶液中に染料の凝集がおこり染色速度がおそくなり、普通の染色時間内に予期した固着が得難いものである。Procion Brilliant Blue R が濃色染の場合この傾向を示す。かようなときには 40°C で染色する必要があるが他の要素は染料の反応力である。

九七



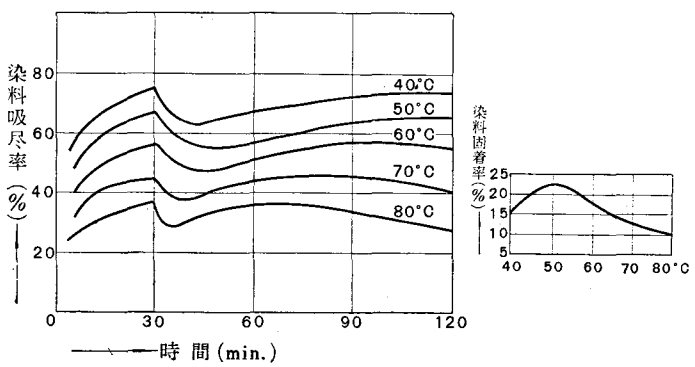
←第Ⅴ図 染色速度と吸尽に対する温度の影響

↓第Ⅵ図 Procion Brill. Red 2B の染色における温度の影響



プロシオン染料はこのように室温で染色し最高の吸尽が得られその温度でセルローズと反応する。プロシオン“H”タイプは60°C以上でアルカリを加え反応をおこせると浴の吸尽は低下しさらに温度が上昇すると著しく減少し、第Ⅶ図に示すように固着率も同調して低下する。これは繊維に対するアルカリの親和性によるもので、アルカリと染料とが競うて染料を繊維から離すものと考えられる。

第Ⅶ図 Procion Yellow HA と温度の影響



これを補うには電解質の濃度を増すことも考えられるが不経済でもある。理論的には本質上親和性の高い反応性染料が高めの温度における染色を要求されるが、ダークな色相となり湿潤堅牢度が低くなる。均染性が劣るかどうかが考慮する必要はない。高温で染色すれば均染するものである。

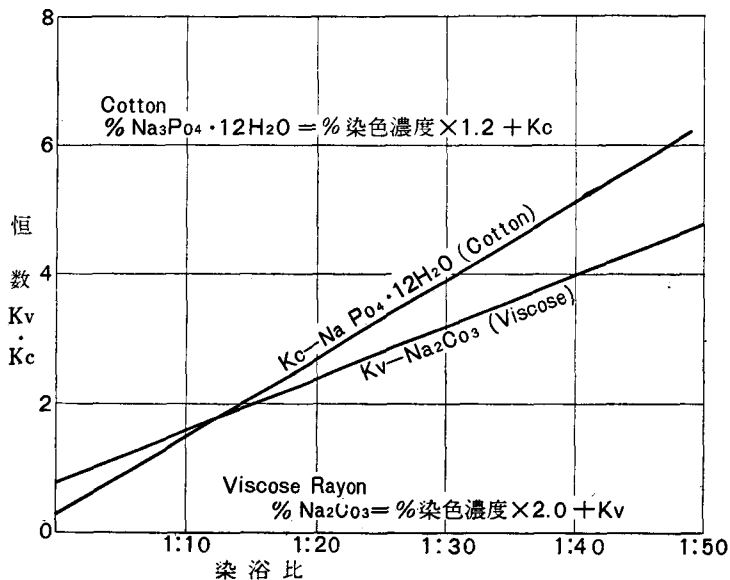
iv プロシオン染料染色浴のアルカリ量

プロシオン染料浴を所要の pH にするに必要なアルカリ量の算出は、浴比と染色濃度が染料濃度に関係してくる。であるから染料とアルカリ濃度との関係を明らかにする事も必要である。

濃度の低いうちは染料は等量のアルカリで同じ pH を与えるが、濃度を増すと染料によっては染液の pH に多少の異動を示すものである。実験によれば Procion Brilliant Red 2BS の pH 値は、他の染料の平均値 10.90 に近いので、この染料を使用して必要なアルカリ量を第Ⅷ図によって算出することができる。すなわち、すべての Procion 染料の染色に要する平均 pH はビスコースレーヨンに対し 10.3、漂白綿には 10.9 がほぼ適当である。

木綿、シルケット綿、および亜麻の染色の場合、アルカリ剤としてソーダ灰の代りに磷酸三ソーダ ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) を用いると発色値は 5~10% を増し、ビスコースレーヨンには一般にソーダ灰が使用される。また木綿・ビスコースレーヨン混織物の場合にもソーダ灰が適当である。なお磷酸三ソーダは予め水に溶解したものを 2 回に分割して加え、アルカリの添加は塩類を加えたのちに行うことはいうまでもない。

第Ⅷ図 アルカリ必要量の計算法
(on wt. of goods. Dyeing temperature 20~25°C)



反応性染料の染色機構

第Ⅴ表 木綿、亜麻のバッチ染色における磷酸三ソーダの必要量
(染色温度 20~25°C)

(1) 乾燥被染物に対する重量比 (%)

染色濃度 (%)	% $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ w.o.f				
	浴			比	
	1:5	1:10	1:20	1:30	1:40
0.1	0.9	1.5	2.7	4.0	5.2
0.2	1.0	1.6	2.8	4.1	5.3
0.5	1.4	2.0	3.2	4.5	5.7
1.0	2.0	2.6	3.8	5.1	6.3
2.0	3.2	3.8	5.0	6.3	7.5
4.0	5.6	6.2	7.4	8.7	9.9
8.0	10.4	11.0	12.2	13.5	14.7

九四

(ロ) 染浴中の濃度 (g/l)

染色濃度 (%)	% $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ w.o.f				
	浴			比	
	1:5	1:10	1:20	1:30	1:40
0.1	1.8	1.5	1.3	1.3	1.3
0.2	2.0	1.6	1.4	1.4	1.3
0.5	2.8	2.0	1.6	1.5	1.4
1.0	4.0	2.6	1.9	1.7	1.6
2.0	6.4	3.8	2.5	2.1	1.9
4.0	11.2	6.2	3.7	2.9	2.5
8.0	20.8	11.0	6.1	4.5	3.7

第Ⅶ表 ビスコースレーヨンバッチ染色におけるソーダ灰の必要量
(染色温度 20~25°C)

(ニ) 乾燥被染物に対する重量比 (%)

染色濃度 (%)	% Na_2CO_3 o.w.f				
	浴			比	
	1:5	1:10	1:20	1:30	1:40
0.1	1.4	1.8	2.5	3.2	3.9
0.2	1.6	2.0	2.7	3.4	4.1
0.5	2.2	2.6	3.3	4.0	4.9
1.0	3.2	3.6	4.3	5.0	5.7
2.0	5.2	5.6	6.3	7.0	7.7
4.0	9.2	9.6	10.3	11.0	11.7
8.0	17.2	17.6	18.3	18.0	19.7

(ロ) 染浴中の濃度 (g/l)

染色濃度 (%)	g/l Na_2CO_3 O.w.f				
	浴			比	
	1:5	1:10	1:20	1:30	1:40
0.1	2.8	1.8	1.3	1.1	1.0
0.2	3.2	2.0	1.4	1.1	1.0
0.5	4.4	2.6	1.7	1.3	1.2
1.0	6.4	3.6	2.2	1.7	1.6
2.0	10.4	5.6	3.2	2.3	1.9
4.0	18.4	9.6	5.2	3.7	2.9
8.0	—	17.6	9.2	6.0	4.9

(I) 連続染色法 (Continuous Dyeing processes) における諸要素

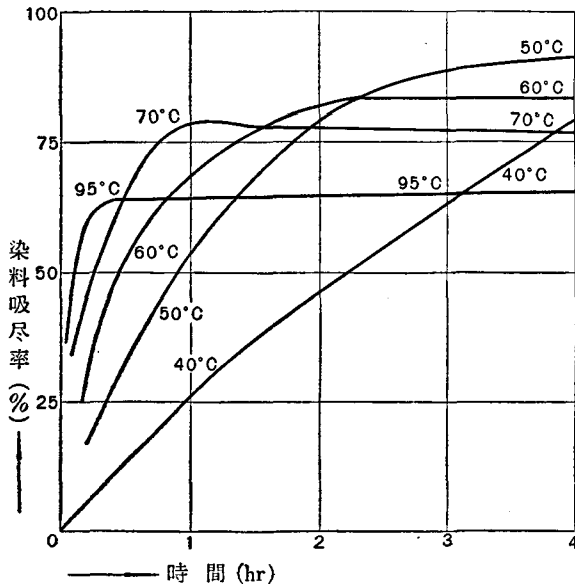
連続法は繊維材料を反応性染料とアルカリの液にパッドし、次で熱処理すなわち、スチーミング、乾燥またはベーキングによって染料を固着するものである。

理論的には前述の原理を適用するが、固着段階における諸ファクターを正確にコントロールせなければならない。

パッチングによる浸透段階で最も重要な要素は染料の反応力である。プロシオン“H”タイプ染料は安定なため稀い苛性ソーダを含む液で使うことができる。また必要に応じて加熱してもよくこれによって厚手の布地に浸透がよい。炭酸ソーダを使用する場合はパッチングを行う直前にパッチング槽中で染料液に混合するような方法をこうじる。最後に染料とアルカリとを Pad-steam 法で行うようにパッチングを2回にわけて行くと苛性ソーダも使用できる。第1、第2パッチングの乾燥中マイグレーションのおこらぬようにまた、第2のアルカリパッチング液に染料が滲み出ぬようにせねばならない。マイグレーションは染料パッチング液に電解質を加えると抑制もでき、滲みは苛性ソーダ液に高濃度の電解質を加えて防ぐことができる。染料固着のための熱処理は、繊維に吸着した染料液の濃度が変化するか否かによって2つに分ける。例えば半連続法では染色布地を密閉室内で熱するだけであるから布中の水分は変わらない。しかるにスチーム固着では蒸気の凝縮によって繊維上の液が僅か稀釈される。既に述べた理由によれば、処理温度をあげると吸尽が非常に減るが浴比が小さいと吸尽はよくなる。固着を Pad-Steam または Pad-roll によって行う方が、バッチ染色によるよりは一層効果的である。かような小さい浴比では拡散および加水分解の効果は別個の要素として比較的重要でなく、同じように繊維と浴との間の pH の差は、染料の大部分が繊維中にあるためバッチ染色の場合に比べて影響が少い。

プロシオンおよびプロシオン“H”タイプ染料の反応力の差は苛性ソーダを使用する Pad-Steam 法では、両者ともに 100°C で容易に反応をおこすので殆んど重要でない。プロシオン染料では固着は数秒にすぎないほど非常に速いが、プロシオン“H”染料は長いスチーミングの方がむしろ望ましい。“H”タイプはソーダ灰および重炭酸ソーダのような弱アルカリでは充分固着し難い。Pad-roll 法では“H”タイプ染料には 80~90°C, 2hr. のような加熱を必要とするが、プロシオン染料には 40~60°C で充分である。第Ⅷ図にスパンピスコース上の Procion Red G の固着に及ぼす熱処理温度の影響を示す。

第Ⅷ図 Procion Red G 固着と温度の影響



このカーブは染色の物理化学中に述べた理想の染色速度カーブに一致する。温度があがるにつれ吸尽は下り、固着もまた下ることがこの実験データから認

められる。この効果に加えて温度が上るとともに増加する反応速度のそれである。反応が遅いようであるが Procion Red G は全プロシオン中最も反応力の低いものであり、これらのデータは pH の低い重炭酸ソーダを使用して Pad-roll 法で染色して得た。

スチームを使用したり、使用しなくて異なる温度で加熱する一連の試験を Catton について行った結果を第 VII 表に示す。

第 VII 表 スチームを使用したり、使用しない105および 150°C における固着率
Pad (bicarbonate) —Dry 法

プロシオン染料	染料濃度 (g/l)	固着率 (%)				100% スチーム中で 100°C	
		105°C		150°C			
		乾燥	スチーム シテ	乾燥	スチーム シテ		
Yellow	RS	40	46	76	63	85	41
Brilliaot Red	2 BS	40	71	68	76	77	33
Blue	3 GS	30	57	64	66	74	37
Brilliant Orange	GS	30	62	73	64	76	40
// Blue	RS	40	26	72	39	72	34
// Yellow	6G	30	40	84	58	90	37
Red	GS	20	46	64	60	76	28

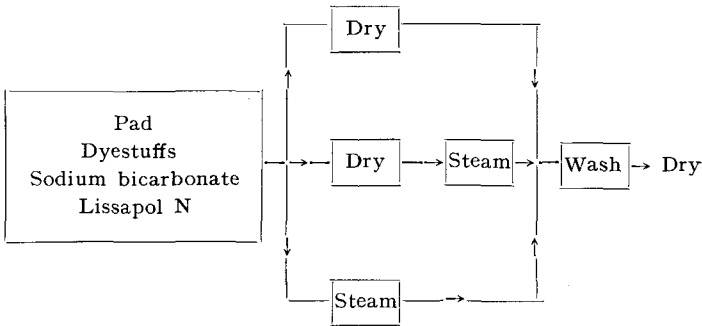
吸収 100%, NaHCO₃; 10g/l

この実験では濃色が使用してある。また淡～中色では極めて高い固着が得られている。この結果から蒸発を制限することによって、蒸気のあることが有利でありまた温度をあげることも反応をよく進め、全染料が繊維または水のいずれかとよく結合させるのに役立つことがよくわかる。この表はまたスチームのない乾燥は、乾燥しないスチームより一層よい固着を与える。プロシオン染料の固着に対し最適状態の温度および水分を与えることのできるような染色機はまだ出ていないがブランケットドライヤーは、熱シリンダーを水分を保つような毛布で包んで、毛布とシリンダーとの間に布地を通し丁度シリンダーに対し

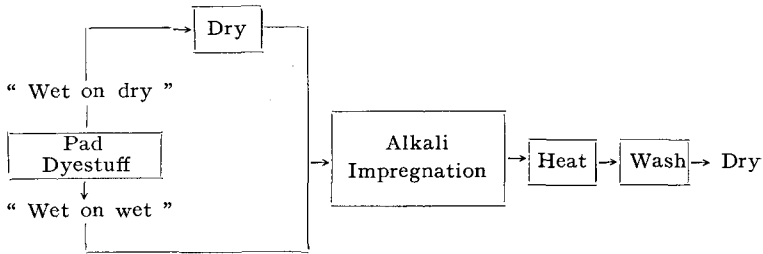
て布地を圧するようになっているものが実験結果で有利である。他の方法としてはパッチング液に多量の尿素を加えることである。尿素は染料の溶解性をよくし、その吸湿性であることによって水分を保ち発色が非常によくなる。かような添加物は濃色染の固着を増加するが、必要とする尿素の量が不経済であるから尚研究の余地がある。反応性染料による連続法には次の5種の染色方法がある。

- (1) Pad(bicarbonate)—Dry—Wash Processr.
- (2) Pad(bicarbonate)—Dry—Steam—Wash Process.

Continous Processes
One — bath Pad methods :



Two —bath Pad methods :



- (3) Pap(bicarbonate)—Steam—Wash. Process.
 - (4) Pad—Pad(Caustic Soda)—Stlam(Wet—on—dry)Process.
 - (5) Pad—Pad(Caustic Soda)—Molten Metal (Wet—on—Wet)Process.
- ここではその 2, 3 について述べることにする。

i Pad—Bicarbonate 法

この方法は Cold Dyeing Type の染料のみ使用できしかも簡単のため最も多く利用されている。すなわち、パッチングによって染料と反応助剤とを繊維に浸透させるという簡易なもので、次いで急速に反応を促進するために熱処理または乾燥する。概ねプロシオン染料の繊維への固着は pH7 以上で始まるが、連続染色法では固着速度というものが考えられるので pH9.5 以上がよい。この場合強アルカリの下でパッチングを行うと染料の反応基は加水分解がおこるからよくない。重炭酸ソーダ液は pH8.4 であるからプロシオン染料の冷液に加えてもよいほどの弱アルカリ性である。この液でパッチングしたのち次の乾燥工程で重炭酸ソーダは炭酸ガスを出して炭酸ソーダになり pH10.5 となる。こうした条件の下では染料と繊維間の反応は極めて急速におこり染着が行われるものである。

この方法において重要な段階はパッチング後の加熱または乾燥である。すなわち、プロシオン染料は直接性が低いので、被染物の乾燥表面にマイグレーション (Migration) する傾向が大きい。これを防ぐには湿度および水の蒸発速度をコントロールすることが大切である。またパッチング液に芒硝を加えてもコントロールの補いになる。乾燥はホットフルーかシリンダー乾燥が行われるが、後者はシリンダーの最初の数本は温度を低くするよう調節するとよい。

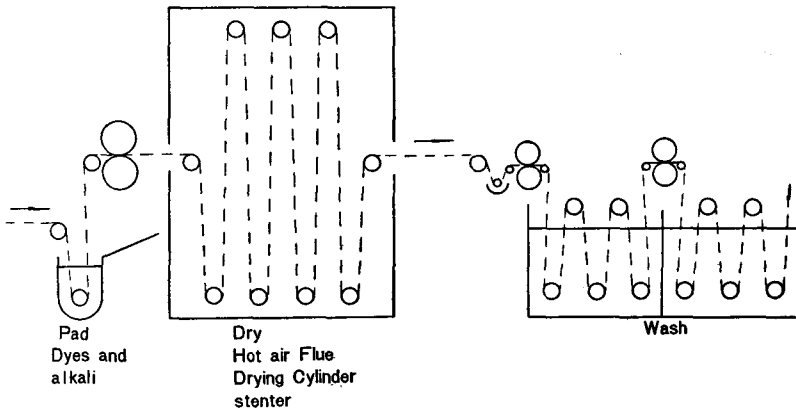
木綿・シルケット綿・ビスコースレーヨン・麻の染色におけるパッチング液の処方例を示す。

(1000 部に対する割合)

染料	重碳酸ソーダ	リサポール N またはペーシナルPP (アニオンまたはノニオン活性剤)	芒硝または食塩
< 5	5	1 — 5	0
5 ~ 10	10	1 — 5	0
10以上	10	1 — 5	10

20~30°C でパッチング, 絞りは最大 60% 位にして乾燥温度は 100~120°C, 最後に充分洗滌し普通のオープンソーパレンヂ装置で熱ソーピングを行う。Pad (Bicarbonate)—Dry 法は淡~中色には極めて結果がよいが, 濃色では有用でない。濃色の場合は固着を増すために反応による pH および染料濃度の変化をおこさない程度に乾燥を進め溶液中の全染料を使って反応が完結するような水分含有と温度に布地を保たねばならない。

第 X 図 Pad (Bicarbonate)—Dry—wash Process



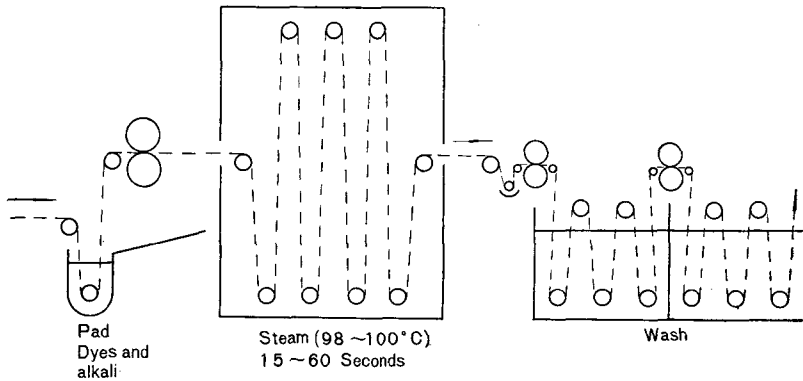
ii Pad—Bicarbonate—Steam 法

この方法は, Pad—Bicarbonate 法 のさらに進んだものであり, i のように乾燥機を使用することでおこるマイグレーションによる諸種の困難を除くた

め、乾燥の代りにスチーンミングする方法で斑のない浸透の良い染色物を得ることができる。

この方法は Pad—Steam 装置のある所では便利である。普通の Pad—Bicarbonate—Dry 法で述べたようなパッチング液を使用し 100~105°C の蒸熱を 30~60sec で行うのが適当である。水洗，ソーピングはオープンソーパーレンヂで行う。

第Ⅷ図 Pad (Bicarbonate)—Steam—Wash Process



iii Pad—Pad(Caustic Soda)—Steam 法 (2段階パッチング法)

この方法は染料をパッチングし次いで苛性アルカリでパッチングする方法である。このとき中間乾燥する場合としない場合がある。この方法は木綿染にのみ適用され、ピスコースレーヨンにはぼけたり縞斑が入ったりする。その原因は使用するアルカリが強いので張力も手伝っている。レーヨンに応用することは好ましくないで主にプロシオン“H”タイプの染料が使用される。

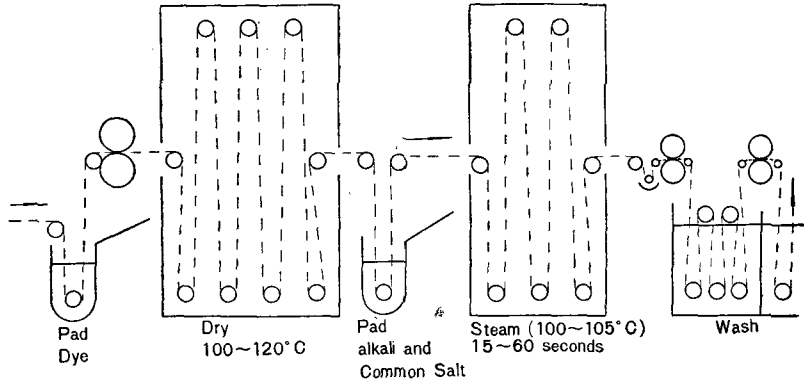
染色法には次の2つの方法がある。

- (1) Pad(Dyestuff)—Dry—Salt/caustic Soda Pad—Steam—Wash and Soap

(2) Pad alkaline Dyestuff—Dry—Steam—Wash and Soap

反応性染料の染色機構

第Ⅷ図 Pad—Pad (Caustic Soda)—Steam (Wet—On dry) Process



(1)における実際の染色法は次に示す。

- パッド液 染料 + 1.0~2.5g/l リサポール N 30~50°C で通入
- 絞り (マングルで絞る)
- 乾燥 100~120°C
- ケミカルパッド液 5~10g/l 苛性ソーダ + 250~300g/l 食塩
- 蒸熱 100~105°C で 15~60sec. 処理する。
- 水洗, ソーピングは通常処方による。

7. プロシオン染料による染色物の堅牢度

プロシオン染料の染色物に対する湿潤堅牢度は良好で、この点建染々料にほぼ比敵する。しかし塩素処理には弱い欠点がある。また、酸、アルカリに対して少々敏感であるからアシッドクロスダイニングを行うような混紡染色には注意がいる。耐光堅牢度はほぼ建染々料級であり、大部分が淡色でもその堅牢度は変わらない。耐樹脂加工性はプロシオン染料各個によって異った変色を与える

八五

から染料の選択を適当に行うべきである。

第Ⅶ表 染色堅牢度

試験項目	プロシオン染料	シリヤス染料	ナフトール染料	建築々料	備考
日光	5~7	4~5	4~6	6~8	建築々料よりやや弱い樹脂加工すれば弱くなる。
洗濯	4~5	1	4~5	4~5	建築, ナフトール染料と同列である。
摩擦	4~5	4~5	3~5	4~5	建築々料と同じ。
樹脂加工による変退色	3~5	4~5	建築々料よりやや弱い。
塩素漂白	1	1	4~5	4~5	非常に弱い。
アイロン	5	3~4	4~5	4~5	アイロンをかけた直後は変色するが冷えると復色する。
アルカリ	3~4	3~5	4~5	やや弱い。
酸	1~4	2~4	5	酢酸では変色は少いが、蓚酸、硫酸では変色するものもある。
ソーダボイル	3~4	3~4	3~5	ナフトール染料とほぼ同じ。

反応性染料の染色機構

第Ⅷ表 堅牢度等級の評語

堅牢度の等級	日光堅牢度	その他の堅牢度	
	評語	堅牢度の評語	試験布の変退色または添付白布の汚染
1	最弱	弱	著しい
2	弱	可	やや著しい
3	可	やや良	明瞭
4	やや良	良	わずか
5	良	優	認められない
6	はなはだ良		
7	優		
8	秀		

(1) プロシオン染料による染色物の脱色法

次のいずれかの方法で脱色することができる。

八四

(i) ハイドロサルファイト (中性) 5g/l

浴比 1:30

90~95°C で 30min 処理し温湯で充分洗滌する。

塩素漂白液 (次亜塩素酸ソーダボーメ7度溶液) 常温で 1hr 処理して水洗し稀醋酸で酸洗いをし再び充分水洗して乾かす。

(ii) ハイドロサルファイト (アルカリ性) 5g/l

苛性ソーダ (30%) 10~15c.c./l

浴比 1:30, 90~95°C で 30min 処理しつぎに温湯で洗滌してのち、

塩素漂白液 (次亜塩素酸ソーダ 2g/l—pH10)

浴比 1:30, 20°C で 30min 処理しつぎに水洗し稀醋酸で酸洗いし酸性亜硫酸ソーダ液で短時間処理して後温湯で充分洗滌する。

(iii) 亜塩素ソーダー—ハイドロサルファイト (アルカリ性)

亜塩素酸ソーダ 3g/l pH3~4 (蟻酸で調節)

浴比 1:30, 70~80°C で 1hr 処理し、温湯で充分洗滌してのち次の工程に移る。

ハイドロサルファイト 5g/l

苛性ソーダ (30%) 10~15c.c./l

浴比 1:30 70~80°C で 30min 処理して充分洗滌する。

8. 結 び

反応性染料の染色機構とその応用について大要を述べたが、この新型染料が期待される点は色調の鮮明さ、耐光堅牢度、洗滌堅牢度がよく使用法の簡便にある。事実特異な染色法とその中に包含される原理は、従来の染料に比べ全く異ったものである。繊維の浸染、捺染はもとより他の着色を必要とする諸材料に広い範囲の応用面をもち、染色工芸の全分野に大きな変化をもたらすこと

であろう。ただ濃色においてその堅牢度に幾分不満足なところもある。将来堅牢度その他の点で完成した新染料の出現が望ましい。

主な参考文献

- 1) Dyeing Industry No. 8, 641(1957), No. 8, 627(1958), No. 9, 731(1959)
- 2) C. D. Weston, Hexagon Digest No. 25 (Mar. 1957)
- 3) A. M. Woolen, Hexagon Digest No. 26 (Mar. 1957)
- 4) Idem, Hexagon Digest No. 27 (Dec. 1958)
- 5) I. C. I. Technical Information (Dye house) No. 363
- 6) T. Vickerstaff ; Journal of the Society of Dyer and Colourists 73, 237~247 (June. 1957)
- 7) E. M. Buras ; American Dyestuff Reporter 46, 929~939 (1957)
- 8) Melliand Textil berichte 8.S, 905~914 (1958)
- 9) T.Vickerstaff ; Am. Dyest. Rep. 47, 33 (1958)
- 10) Am. Dyest. Rep. 48, 89 (1959)

January 22, 1961 (本学教授 染色学)