

배트염료의 개발 및 이용()

(1974~1986)

1. 서 론

아직도 셀룰로스 섬유는 세계 섬유시장의 59%를 차지하는 가장 중요한 섬유로 자리잡고 있다. 1983년 세계 총 섬유생산량인 30.3메가톤 중 면섬유가 14.5메가톤을 차지하며 재생 셀룰로스 섬유가 3.0메가톤을 차지하고 있다. 최근 정보에 의하면 1985/86 시기 동안 면의 수확실적은 거의 16메가톤을 차지하고 있다. 최근 정보에 의하면 1985/86 시기 동안 면의 수확실적은 거의 16메가톤에 달할 것 같다. 이 면을 미국과 유럽에서와 같이 합성섬유(보통은 폴리에스터)와 혼면해서 사용할 경우 여러 이유로 셀룰로스 섬유가 차지하는 비율은 더 높아질 것이다. 그러나 극동지역과 같은 다른 지역에서는 순수한 면만을 사용하는 것이 지배적이다.

1979년 어림잡아 계산한 바에 의하면 셀룰로스 섬유의 염색에서 배트염료가 차지하는 비율은 15%, 인디고염료가 차지하는 비율은 2%였다. 배트염료의 화학적 성질과 처리방법(불용성 안료를 수용성 류코화합물로 환원시켜 섬유내로 침투시킨 후에 다시 불용성 안료로 침투시킨 후에 다시 불용성 안료로 재산화시키는 것)은 기준 이상의 좋은 견뢰도를 보장해 준다. 어떤 분야에는 배트염료로 염색된 제품을 사용하지 않는다는 것은 생각할 수도 없다. 1974년 BASF AG사의 최종 조사보고서 이후 발행된 수많은 출판물로부터 배트염료의 기술적인 중요성과 개발에 대한 발전과정을 더듬을 수 있다. 1973~1985년 사이에 배트염료와 그 응용을 주제로 한 발표문들이 700개에 이르고 있는데 그들로부터 가장 중요한 것을 고르는 것이 필요했다. 셀룰로스 섬유를 염색할 수 있는 다른 계통 염료들의 도전을 받고 있는 상황하에

서 염료에 대해 연구하고 있는 사람들은 배트염료를 좀 더 경제적으로 제조하고 가공하면서 품질을 유지하거나 향상시킬 수 있는 방법을 발견해야만 했다. 또 다른 일은 새로운 기술적 가능성을 시도해 봄으로써 배트염료의 응용을 좀 더 합리화시키는 것이었다. 더 나아가 독물학적, 생태학적 고려가 점점 중요하게 되고 있다. 이러한 양상중에서 미국내에서 배트염료에 대한 중요성이 다시 커지고 있는 것을 나타낸 것은 주목할 만하다. 그러나 북아메리카의 다른 배트염료 제조업체들이 배트염색을 더 이상 중요하게 생각하지 않는다는 것은 이상하다.

본고에서는 다음과 같은 순서로 검토해 보았다.

- 염료(합성, 제조, 분석 용해도, 독성학, 생태학)
- 환원제, 환원제에 의한 배트염료의 환원(vatting)
- 셀룰로스 섬유의 염색
 - 기초연구(흡진단계, 염색평형, 염액과 섬유내에서의 류코 염료의 상태)
 - 생산에 관한 연구(배치식과 연속식 처리방법의 문제점, 새로운 개발사항, 생태학적 문제점, 염료의 성질, 인디고 염색)
- 혼방품의 염색
- 셀룰로스 섬유와 혼방품의 날염
- 배트 류코 에스테르(vat leuco ester)화합물의 이용

2. 염 료

가. 합 성

1968~1984년 사이에 유럽에서 가장 유력한 염료제조업체들이 생산하는 배트염료의 변동사항을 <표 1>에 나타내었다.

<표 1> 서유럽 제조업체에서 생산된 배트염료의 변동사항

항 목	Indanthren			Cibanone	Caledon	Solanthrene	합 계
	BASF	BAY	HOE	CGY	ICI	PCUK	
1984年度 生産品數	51	22	25	36	29	44	207
1968~1984年度 新開發品							
순수 개발품	4	3	1	10	3		21
혼합개발품		1	1	2			4
小 計	4	4	2	12	3		25
생산중지된品種		2	1	3			6
아직 생산되는品種	4	2	1	9	3		19

새로 생산된 25개 염료 중 1984년 시장에서 계속 판매되고 있는 것은 19개였다. 1984년도에, 총 염료의 개수는 4부류에 207개였다. Ludwigshafen에서 1909년 이전에 개발한 것 13개가 BASF사 제품에 포함되어 있다. ICI와 PCUK제품이 1983년에 합쳐져서 현재는 Solanthrene 염료로 판매되고 있다.

<표 2> 1970~1984년간 실용생산된 배트염료

染料名	Colour Index No.	年 度
Indanthren		
Brilliant Red LGG	C.I. Vat Red 32*	1972
Yellow LGF	C.I. Vat Yellow 49*	1972
Anthra Yellow GC	C.I. Vat Yellow 2	1980
Brown LBG	C.I. Vat Brown 84*	1983
Indanthren		
Golden Orange E2G-M	C.I. Vat Orange 31*	1983
Olive Green EG-M	C.I. Vat Green 49*	1983
Vat Printing Black 112	Mixture	1974
Cibanone		
Brilliant Yellow G	C.I. Vat Yellow 46	1970
Brilliant Orange 3R	C.I. Vat Yellow 7	1970
Gold Orange 3GF	C.I. Vat Orange 29*	1975
Dark Blue MBN	C.I. Vat Blue 19	1977
Brown DB	C.I. Vat Brown 82*	1977
Navy Blue DB	Mixture	1978
Gold Orange R	C.I. Vat Orange 30*	1979
Yellow R	C.I. Vat Yellow 50*	1983
Black B	C.I. Vat Black 65*	1984
Caledon		
Yellow 4GL	C.I. Vat Yellow 33	1982
Olive D	C.I. Vat Black 25	1982
Olive MW	C.I. Vat Green 13	1982

● 新開發品

<표 2>에는 각 부류의 변경된 품목들을 자세하게 나타내었다. 새로 생산된 19개의 염료중에서 일부분만이 순수한 신개발품인 것을 알 수 있다. 나머지는 혼합물이거나 시장성 때문에 또는 제조방법이 더 경제적으로 되었거나 처리방법이 변경되어 다시 관심을 갖게 된 구제품이다.

이미 개발된 부류내에서의 변화는 거의 없는 것 같아 보인다. 그러나 이것이 이 분야에 있어 연구가 더 이상 진행되지 않았다는 것을 의미하는 것은 아니다. 오늘날, 단지 중점을 두는 관점이 변했다는 것이다. 즉 새로운 염료의 개발 대신에 제조비의 절감 및 합성중에 생긴 부산물의 이용이 주관점이 되었다는 것이다. 이 분야에서 수행된 연구결과들이 모두 발표되는 것이 아니라는 것은 쉽게 이해할 수 있다. 그러나 특허자료는 물론 어느 정도 제한되어야 하지만 몇가지 예에서는 이 분야의 연구가 수행되는 방향에 대해 언급할 것이다. 일반적인 구조적 특징을 갖는 몇가지 계통의 염료에 대한 예는 다음과 같다.

안드리미드(anthrimide)와 카바졸(carbazole)계통 염료의 환화반응 메커니즘에 관한 이론이 제시되었는데, 이것은 치환되지 않은 안드리미드의 환화반응과 4번째와 5번째 위치가 벤즈아미드(benzamide)기로 치환된 유도체의 환화반응의 차이점을 설명해 주고 있다.

카바졸계통 염료의 합성을 어떻게 개선할 수 있는가에 대해 설명한 다음 예들은 흥미롭다. 한가지 방법은 안드리미드를 과황산칼륨($K_2S_2O_8$) 존재하에 황산 속에서 1-아미노안트라퀴논(1-aminoanthraquinone)으로부터 만들어 특정 농도의 유기 아민(예를 들어 피리딘)존재하에 염화 알루미늄으로 환화시킨다. 이렇게 만들어진 염료는 순도가 더 높으며 수율도 더 좋다. 또 다른 방법은 과황산 칼륨 존재하에 황산 속에서 1-아미노안트라퀴논과 1,4-디아미노안트라퀴논(1,4-diaminoanthraquinone)으로부터 디아미노디안드리미드 (diaminodianthri-

mide)를 만드는 것인데 벤조일화와 카바졸화가 한 단계로 일어난다. 이 방법으로 C.I. Vat Black 27을 생산할 수 있는데 비교적 짧은 시간에 반응하며 수율도 좋다.

합성을 시작할 때 개시 화합물이 동질의 것이 아닌, 예를 들어 니트로안트라퀴논 계통의 혼합물이나 클로로안트라퀴논의 화합물도 유용한 염료를 합성하는데 이용될 수 있다. 또한 치환된 아미노안트라퀴논류나 할로안트라퀴논류로부터 압력하에서 안드리미드를 합성하는 공정이 특허로 나와 있다. 촉매로 구리염을 사용하여 방향족 할로젠화합물과 산과 결합하는 약제를 고온에서 반응시켜 얻은 1-아미노-4-벤조일아미노안트라퀴논으로부터 안드리미드류를 한 단계 공정으로 생산할 수 있다. 또한 향상된 성질을 갖는 염료(일광견뢰도, 내세탁성, 물에 대한 내오염성이 더 증진된 염료들)들을 합성하는 방법을 제시한 특허들도 있다.

중요한 배트염료 중 하나인 바이올린드론(violanthrone)계통의 염료를 합성할 때 개시 화합물인 벤잔드론(benzanthrone)을 만드는 흥미로운 전기화학적 방법 한가지가 제시되었다. 이 방법에 의하면 음극에서 안트라퀴논이 세미퀴논(semiquinone)으로 환원되고 이것이 글리세롤과 반응하여 벤잔드론이 된다. 동시에 양극에서는 높은 산화상태의 전이금속 양이온이 생성되는데 이것이 평면구조의 다환화합물을 디벤잔드론으로 산화시킨다. 디옥소바이올란드론(dioxoviolanthrone)과 같은 이러한 유형의 화합물은 염료의 중간체로 사용된다. 이소바이올란드론(isoviolanthrone)을 제조하는 개선된 방법과 디하이드록시바이올란드론(dihydroxyviolanthrone)을 알킬화하는 방법에 대한 특허도 있다. 또한 C.I. Vat Green 1을 정제하는 방법에 대해 언급한 특허와 여러가지 새로운 염료들을 제조하는 방법에 대한 특허들이 있다.

피란드론(pyranthrone)과 플레반드론(flavanthrone)계통에 대한 것으로는, 할

로젠화된 유도체를 합성하는 새로운 방법 한가지가 보고되었는데 이상의 유기용매시스템이 이용되는데 이 용매는 재사용할 수 있다. 아미노안트라퀴논으로부터 인단드론(C.I. Vat Blue 4)을 합성할 때 디메틸설폭사이드(dimethylsulphoxide)의 존재하에서 특히 순도가 높은 생성물을 얻을 수 있는데 수율도 높다. 소듐하이드라이드, 공기 또는 산소, 과산의 염을 사용하면 축합이 효과적으로 일어난다. 1-아미노안트라퀴논을 축합할 때 이 축매를 나누어서 가해야 하고 수분함량을 조절해야 한다는 보고도 있다.

1,3-디메틸-2-이미다졸리디논(1,3-dimethyl-2-imidazolidinone)을 사용하면 고순도의 제품을 고수율로 얻을 수 있다. 이때 반응하지 않은 개시 화합물은 재사용할 수 있다.

염색성을 개선하기 위해 아미노안트라퀴논에 적용되는 원리를 이용한 연구가 더욱 깊이 있게 진행되었다. 즉, 이기능성 또는 다기능성 화합물을 집어 넣어 분자 크기를 증가시킨다. 이러한 관점에서 염화시아누르(트리아진 유도체)와의 반응생성물에 대해 특별히 언급해야 하겠다. 새로운 화합물의 합성을 특히 강조한 특허도 있지만 이미 존재하는 염료들의 합성방법을 개선시키는 것과 관련된 특허도 있다.

퍼릴렌 테트라카복실디이미드(perylenetetracarboxyldimide)를 기초로 한 새로운 염료의 합성에 대한 특허도 있다. 이것들은 특히 안료분야에서 관심 있는 것이다. 아주 강한 진홍색 염료로써 나프탈렌-카복실산 유도체 한 개가 보고되어 있다. 티오인디고 유도체들은 주로 안료분야에 쓰이는데 배트염료로는 별로 중요하지 않다.

나. 염료의 제조

일반적으로 배트염료에 대해 규격은 더욱 엄해졌지만 제조하는데 필요한

요건의 본질은 변하지 않았다. 염료제조업체들의 견해로서 개선할 수 있는 사항에는 규격에의 부합, 더 좋은 분산성, 더 빠른 습윤속도, 낮은 분진성, 염색공정 중 직물에서의 이염 방지, 얼룩 생성 방지 거품 생성방지, 혼방직물의 경우 폴리에스터 성분에 대한 균일하고 가벼운 오염, 염액 제조시 취급의 용이성 등이 포함된다. 또한 염료가 작은 알맹이 형태일 때는 쏟아 부을 수 있는 성질과 내마모성이 개선할 수 있는 요건이며 알맹이나 분말의 형태일 때, 냉수에 대한 분산성과 일반적인 사항으로 환경오염 방지가 요건이 된다.

오늘날에는 합성하여 얻은 염료결정들을 대부분 분산제 존재하에 습식으로 갈아서 크기를 작게 만들기 때문에 반죽하는 일은 근래에는 거의 중요하지 않다. 액체 형태로 염료를 제조할 때 특히, 공업적 성질을 개선하기 위해서는 구슬이 있는 분쇄기에서 단계적으로 여러 크기의 구슬로 갈아주는 것이 바람직하다.

염료입자의 크기를 측정할 수 있는 최신방법과 광범위한 측정장치로 분쇄공정을 보다 더 정확하게 조절할 수 있게 되었다. 주로 사용되는 분산제는 나프탈렌과 페놀설폰산 축합물의 나트륨산과 설폰화 그리고 리그닌 등이다. 분산안정성과 저장안정성은 분산제를 혼합하거나 분산제에 환상 요소화합물을 첨가함으로써 개선된다고 보고되었다.

16,17-디메톡시바이올란드론(16,17-dimethoxyviolanthrone)으로 실험한 바에 의하면 분쇄함으로써 결정구조가 변화할 수 있다는 것이 밝혀졌다. 분자로 α 형태에서 β 형태로의 전이가 관찰되었다. 같은 조건하에서 바이올란드론과 그것의 디브로모(dibromo)화합물은 단지 입자크기만 작아지며 구조전이의 변화는 없었다.

건조를 위해 분무기술(회전하는 디스크나 제트기류에 의한)이 개발되었다.

판매되고 있는 상업용 제품에 있어, 염료를 액체상태가 아닌 건조된 상태로 제조할 때 분말형태에서 알맹이형태로 전환되는 경향을 보이고 있다. Skelly는 여러가지 상업용 제품의 형태에 대한 역사적 발전과정과 각 형태의 장단점을 비교하였다.

실제로, 알맹이형태의 염료는 대부분 노즐을 통한 주입방법에 의해 만들어지고 있지만 회전하는 평?에 의해 알맹이로 만드는 방법이 또한 보고되고 있다. 분무기술에 의해 염료 알맹이를 만들 때 분무된 알맹이가 받는 열적손상을 최소로 하기 위해서 특별한 장치가 추천된다. 건조할 때 염료가 받는 열적손상을 온도를 조절함으로써 또한 감소시킬 수 있다.

분무방식으로 건조된 알맹이 형태의 새로운 염료가 Bayer AG사(Microgranules 또는 M type)와 PCUK(ICI)사(Micropearl)에 의해 개발되었다. 두 제조업체는 이 염료 알맹이를 액체와 같이 다룰 수 있도록 쉽게 부울 수 있는 성질을 부여했다고 강조한다. 일반적으로 분말 형태의 경우와 마찬가지로 분무방식으로 건조된 알맹이 형태의 염료도 마모될 경우 가루가 날리는 문제점을 갖게 된다. 이럴 경우 가루가 날리는 것을 막는 약제를 사용하는 것에 대한 특허가 있다. 냉수에 대한 분산성은 베타인(betaine)과 같은 양성 계면활성제를 첨가함으로써 향상시킬 수 있다는 보고가 있다.

분말형태로 제조된 염료를 사용할 때 거품의 생성을 방지하기 위하여 탁월한 거품 제거작용을 나타내는 에틸렌-프로필렌옥사이드-폴리올 반응 생성물을 염욕에 포함시킬 것을 추천하고 있다.

알맹이 형태의 염료들이 가루를 날리지 않고 쏟아 부울 수 있음에도 불구하고 액체 형태의 염료들이 그 위치를 굳건히 지키고 있다. Schönpflug는 이 액체형태의 염료를 사용할 때 적용할 수 있는 보편적인 공업적 방법을 제시하였다. 염색공장들이 지속적으로 자동화됨으로써 액체형태의 염료가 더욱

중요하게 되었다.

액체형태의 염료나 농축된 분말형태의 염료에 적당한 이동방지제를 첨가함으로써 이염성을 조절할 수 있는 염료가 생산되었다. 마지막으로, 염료를 제조할 때 류코염료에 의한 배트처리를 가속화시키는, 페놀 유도체를 기초로 하는 촉진제를 첨가하는 방법이 제시되었다.

다. 분석, 용해도, 독물학, 생태학

제품상의 배트염료를 감별하고 정량하는 것이 이제는 더 이상 극복할 수 없는 문제가 아니다. 배트염료와 불순물을 감별하기 위해서 종이 크로마토그래피나 박층 크로마토그래피를 사용할 수 있다. 여러해 동안 성공적으로 사용되어 왔던 방법은 다음과 같다. 즉, 300ml의 물, 150ml의 n-부틸 아민(또는 다른 알킬 아민), 75ml의 디메틸 포름아미드(또는 다른 용매)와 30g/l의 하이드로설파이트를 섞은 혼합액과 셀룰로스계통의 종이를 이용한 종이 크로마토그래피이다.

빛과 산소는 배제되어야 한다. 분산염료와 배트염료의 혼합물을 분리시키는 방법이 발표되었는데 관심을 끌만하다. 메탄올과 디메틸 포름아미드(10:1) 혼합액으로 분산염료를 먼저 분리하고 배트염료는 Whatman No.3 종이 위에서 80ml의 물, 16ml의 피리딘, 4ml의 가성소다(32°Bé), 10g/l의 하이드로설파이트의 혼합액으로 60□에서 수분 동안 여러 번 반복해서 처리한 후 염색물에서 빠져나온 액을 정해진 양만큼 모아서 광학적 방법으로 측정한다. 정량은 이미 만들어진 캘리브레이션 커브에 의해 계산한다. 또 다른 방법은 염색물을 O-클로로 페놀로 팽윤시켜 염료를 추출한다. O-클로로 페놀은 많은 배트염료에 대해 비교적 양호한 용매이지만 냄새가 좋지 않고 모든 경우에 만족할 만한 결과를 줄 수 있는지는 의문시되고 있다. 바이올란드론계통 염료의

용해도를 조사해본 결과, 염료에 존재하는 치환기와 용매의 성질에 따라 독특한 경향이 나타났다. 예를 들면, 염료의 치환기에 따른 DMF의 용해도는 다음과 같은 순서였다. 즉 $\text{OH} > \text{NH} > \text{OCH}_3 > \text{NO}_2 > \text{Br}$ 이다. C.I. Vat Green 1의 여러 용매에 대한 용해도는 다음과 같은 순서로 증가하였다. 즉, 디메틸아민 < 벤젠 < 글리콜모노에틸에테르 < 사이클로헥실아민 < 모노에탄올아민 < 디메틸포름아미드. 배트염료의 독물학적, 생태학적 성질에 대해서 살펴보면, 일반적으로 배트염료의 낮은 용해도 때문에 생태에 영향을 줄 수 있는 능력에는 한계가 있으며 따라서 배트염료의 독성적 잠재력은 비교적 작다고 말할 수 있다. SRI International의 한 종합고서에 유용한 연구결과들이 발표되었다.

피라미 종류인 *Pimphales pomelas*를 갖고 물고기에 대한 독성실험을 하였는데, 실험에 사용된 염료들은 모두(C.I. Vat Blue 6, Brown 3, Green 1, Orange 1, Orange 2) 물고기에 대해 독성이 없는(96시간 후의 LC_{50} 값이 $180\text{mg}/\ell$ 이상) 것으로 결과가 나왔다.

광범위한 조사결과, 쥐에 대한 배트염료들의 급성 중독기준치를 나타내는 LC_{50} 값이 $2000\text{mg}/\text{kg}$ 이상인 것으로 밝혀졌다.

돌연변이작용의 유무를 빨리 결정할 수 있는 방법으로 Ames Test *Salmonella*가 널리 이용된다. 조사한 배트염료 중에서 C.I. Vat Green 9만이 Ames Test양성을 나타내었다. C.I. Vat Orange 2와 3은 이 실험으로 평가하는 것이 불가능하였고 C.I. Vat Blue 6은 얻어진 자료로부터 결과를 평가하기가 불가능했지만 그밖에 다른 염료들은 음성반응을 나타냈다.

동물에 대한 실험으로부터 발암성질에 관해서는 다음과 같은 결과를 얻었다. 즉, 솟생쥐에 대해 장기간 배트염료를 투여한 결과 아직까지는 C.I. Vat Yellow 4만이 발암물질인 것으로 밝혀졌다. 암생쥐와 암수 큰쥐에 대해서는 암이 발생하지 않았다. 이전의 실험에서도 마찬가지로 C.I. Vat Blue 4를 큰쥐

에 투여했을 때 암을 유발하지 않는 것으로 밝혀졌었다. C.I. Vat Blue 20과 C.I. Vat Green 1의 경우 실험방법이나 평가방법이 부적당하기는 했지만 역시 큰쥐에 대해 발암성질을 나타내지 않았다.

3. 환원제와 환원제에 의한 염료환원

배트염료로 염색할 때 사용되는 환원제로는 sodium dithionite-하이드로설파이트가 가장 중요하다. 또한 특별한 목적(패드-스팀 염색법이나 100°C이상에서의 염욕법)에 공기중의 산소에 대해 더 안정한 하이드록시알킬 설파네이트(hydroxyalkyl sulphinate)와 혼합하여 사용되기도 한다. 날염에는 하이드록시메탄설파네이트(롱갈릿C)나 하이드록시에탄설파네이트 유도체(예를 들면 롱갈릿 2pH)가 더 잘 쓰인다.

하이드로설파이트가 탁월한 위치를 차지하는 이유는 그 성질과 가격 사이의 관계에 안성맞춤이기 때문이다. 여러가지 이유로 해서, 예를 들면 많은 나라에서 외환이 고갈되었다거나 폐액문제 등으로, 하이드로설파이트의 사용을 제한하고 대체품을 찾으려는 노력이 현재 진행되고 있다. 이 문제를 해결하기 위해서는 3가지 가능한 방법이 있다.

① 염욕에 하이드로설파이트를 첨가함으로써 하이드로설파이트의 사용량을 절약하거나 추가로 들어가는 필요량을 알맞게 줄이기 위해 다른 방법을 찾아내 조취를 취하는 것이다.

60년대와 70년대 초기에 염액에 하이드로설파이트를 첨가함으로써 하이드로설파이트의 소비량을 줄이려는 노력이 많이 시도되었었다. 그러나 결과는 만족스럽지 못했으며 염액이나 류코염료의 안정성을 보장 할 수 없었다. 또 다른 방법이 제시되었는데 그것에 대한 특허도 발표되었다. 그것은 특수한 전극을 통해 직류를 통과시킴으로써 수소를 발생시키는 것으로 실용적으로

는 적당하지 않는 것 같다.

② 최근 분석방법으로 하이드로설파이트의 사용량을 보다 효율적으로 조절하는 것이다. 류코염료와 마찬가지로 하이드로설파이트도 공기중의 산소에 의해 산화되기 때문에 항상 하이드로설파이트는 과량으로 충분하게 가해져야 한다. 요즘에는 이것을 조사하는 일반적인 방법(요드로 측정하거나 시안화 제2철로 적정하는 방법)이 자동화되었다. 예를 들면, 일정한 시간 간격으로 염액을 샘플로 취해서 단위가 갑자기 증가하는 점을 적정한다. 이 점이 과량의 하이드로설파이트가 산화된 후 류코염료의 산화가 시작되는 점을 나타낸다. 또한 연속적으로 작동하는 자동측정방법이 사용된다. 이 방법에는 염액이 보조관을 통해 정속으로 흘러서 시액 용액과 섞이는데 이때 사용되는 시약의 양이 조절되어 항상 적정 커브의 종점에 도달할 수 있게 된다. 이때 주어진 시간에 있어서의 사용된 시약의 양이 하이드로설파이트 농도에 비례하게 된다. 전류계를 이용하는 또 다른 방법이 있다. 즉, 측정셀(cell)에 흐르는 전류를 측정하는 것이다. 이것은 플라로그래피의 원리를 이용한 것이다. 수은 적하 전극(mercury dropping electrode) 대신에 어떤 고형의 전극을 사용한다. 즉 고리모양의 적극이다. 이 전극의 표면은 회전하는 강옥에 의해 항상 깨끗하게 유지된다. 인디고 염색의 경우에 특히, 정교한 측정장치 없이 하이드로설파이트, 가성소다 농도 뿐 아니라 아황산염의 농도도 정량할 수 있는 방법이 제시되었는데 적정의 종점을 스타치(starch)나 페놀프탈레인 중이 위에 액을 떨어뜨려 봄으로써 결정할 수 있다. 회전하는 강옥이 장치된 고리 모양의 전극을 이용한 전류측정방법을 사용했을 때 롱갈릿 C를 가장 잘 적정할 수 있다고 주장한 보고도 있다.

③ 하이드로설파이트와 작용은 같으면서 폐액문제가 더 적은 다른 제품을 찾는 것이다.

하이드로설파이트의 대체품을 찾으려는 가장 큰 이유는 염액으로부터 나온 폐액에 상당량의 아황산염과 황산염이 포함되어 있다는 사실 때문이다. 아황산염은 과산화수소 활성 염소, 또는 고온 고압에서 촉매 존재하에 산소에 의해 산화되어 황산염이 된다. 그러나 상당히 많은 양의 황산염은 보호되지 않은 콘트리트 관을 손상시키는 원인이 되기도 한다.

배트염색에 티오우레아 디옥사이드(thiourea dioxide)를 사용하는 것에 대해, 현재 널리 사용되는 것에 대한 반대 이유와 함께 찬반으로 나뉘어 많은 논란이 있었다. 그것은 물론 배트염료의 강한 환원제이다. 이것은 하이드로설파이트보다 황 함량이 비교적 낮고 부량이 작기 때문에 폐액내의 황산염이나 아황산염의 양이 더 적게 된다. 알칼리염액에서 공기중의 산소에 대한 티오우레아 디옥사이드의 안정도에 대해서는 견해들이 여러 가지이다. BASF의 실험에 의하면 하이드로설파이트와 비교한다는 것이 문제가 있다고 밝혀졌다. 새로 만든 티오우레아 디옥사이드의 알칼리 용액은 비교적 안정하지만 급속하게 포름아미딘설피네이트(formamidinesulphinate)를 형성한다. 이것은 하이드로설파이트보다 더 쉽게 산화하는 것이 틀림없다. 이 때문에 티오우레아 디옥사이드:하이드로설파이트의 비율을 1:10으로 해야한다는 주장은 너무 과장된 것이다. 염색공정에 따라 1:2내지 1:3의 비율로 하는 것이 매우 현실적인 것 같으나 현재의 가격으로서는 인기가 없을 것 같다. 티오우레아디옥사이드의 단점은 인단드로계통의 배트염료를 과도하게 환원시킨다는 것이다. 보통의 패드스팀염색이나 50°C의 침염에서도 결과는 불합격이었다. 이 경우 보통 사용되는 환원억제제인, 예를 들어 글루코스나 아황산 나트륨도 효과가 없었다.

최근에 배트염색시 티오우레아디옥사이드의 사용에 관한 방법이 2개 더 발표되었는데 아직 실제 실험적으로는 그것을 입증하지 못했다. 첫번째 제시

된 방법은 계속해서 하나의 혼합펌프를 작동시키는 것이다. 염료분산액과 티오우레아디옥사이드, 하이드로설파이트를 포함하는 환원액은 이 혼합펌프로 계속 혼합시킨다. 패딩 후 스팀처리하고 보통 방법으로 산화시킨다. 두번째 제시된 방법은 지방족 케톤이나 지방족 환상 케톤, 또는 케토가복실산을 티오우레아 디옥사이드와 혼합하여 사용하는 것이다. 첨가하는 약품의 양을 정확하게 조절함으로써 과도한 환원을 최소로 할 수 있다.

아주 제한적이기는 하지만 현재 두성분 시스템(two-component system)이 사용되기도 한다. 한 성분은 sodium borohydride의 강알칼리용액이고 다른 성분은 하이드록시메탄설파네이트와 니켈 시안화 나트륨의 혼합물이다. 이 시스템도 역시 폐액(니켈과 시안이온) 문제가 발생하였다.

황이 없는 환원제로써, 환원되는 물질과 환원시키는 물질로 이루어진 군(group)들이다. 예를 들면, 패드-스팀공정에서 고농도의 가성소다[120~150mℓ/ℓ의 가성소다(38°Bé)] 용액에 하이드록시아세톤을 섞어 사용하는 것이 바람직하다. 액체로서는 롱갈 5242가 계량하기 쉽고 또한 미생물에 의해 분해된다. 그러나 불행하게도 알기 어려운 여러가지 이유 때문에 환원제로 롱갈 5242를 사용하면 카바졸계통의 염료에 대해 하이드로설파이트를 사용했을 때 얻을 수 있는 색조와는 다른 색조를 나타낸다. 롱갈 5242는 인단드론계통 염료에 대해 과도한 환원작용을 나타내지 않는다. 침염에 사용하기는 부적당하나 황화염료의 염색에는 중요하다.

따라서, 현재 모든 경우에 하이드로설파이트를 대체할 수 있는 환원제는 없다. 또한 하이드로설파이트가 미국내의 많은 소비자들에게 용액형태로 공급된다는 것을 주목할 만하다. 이것이 서늘한 상태로 보관되고 산소만 차단할 수 있다면 용액상태의 하이드로설파이트는 알칼리 가성소다용액내에서 상당한 안정성을 갖는다. 그러나 티오 황산염이 존재한다면 분해가 촉진된다.

배트염료로 염색할 때 중요한 인자는 염료의 환원속도(vatting 속도)이다. 이 인자는 염료가 류코화합물로 바뀔 수 있는 잠재력과 관계없다. 그것은 주로 온도와 염액의 pH와 함께 염료입자의 미세한 분산과 결정형태에 영향을 받는다. 염료의 환원속도 또한 환원촉진제, 예를 들면 안드라퀴논계통이나 그 유도체들에 의해 영향을 받는다.

환원제로 하이드로설파이트를 사용한다면 현재 주요 염료제조업체들이 생산한 염료에 대해서는 그러한 촉진제가 필요없다. 염료들은 모든 공정에서 충분히 빨리 환원될 수 있도록 가공되었다.

그러나 하이드록시알킬 셀피네이트계통의 환원제, 예를 들면 롱갈릿 C를 사용할 때는 상황이 달라진다. 종전의 염색실험에 의하면, 패드-스팀공정으로 염색할 때 촉진제로서 코발트-디메틸그릴옥심 복합체(예를 들어 BASF사의 Accelerator 4099)를 사용해야 만족한 결과를 얻는 것으로 밝혀졌다. 그 동안에 이에 대한 또 다른 실험이 있었는데 예를 들면, 이 시스템으로 80℃ 이상에서 염색하면 좋은 결과를 얻을 수 있다고 발표되었다. 롱갈릿 C와 코발트-디메틸옥심을 조합하여 사용했을 때 실제로 60℃까지는 공기중의 산소에 민감하지 않다. 모델 염료로 인디고 카민(indigo carmine)을 사용했을 때 어느 것이 가장 효과적인가를 알아내기 위해 26개의 서로 다른 코발트복합체를 갖고 체계적인 조사를 하였는데 그 결과가 일반적으로 받아들일 수 있는 것인가는 의심스럽다.

아직까지는 롱갈릿 C/코발트 촉매의 시스템이 배트염색에 확립되기에는 성공적이지 못하다. 그 이유는 비용문제였고 최근에 와서는 폐액처리문제 때문이다. 롱갈릿 포타쉬(Rongalit potash)공정에 의해 배트염료로 날염할 때 이 계통의 촉매를 사용하면 유리하다. 왜냐하면 고착시간이 짧아지기 때문이다. 반면 pH를 증가시키는 것은 고착시간을 짧게 하는데 영향을 주지 못한다는

것이 밝혀졌다. DMF와 같은 용매를 첨가하면 고착을 가속화시킬 수 있다. 또 다른 실험에 의해서도 용매들이 유리하게 작용한다는 것이 나타났다. 또한 염료입자의 미세한 분산이 중요한 것으로 강조된다. 이 시스템은 또한 환원제와 촉진제를 분리해서 첨가하는 2단계날염법에 적용하면 흥미롭다. 예를 들어 코발트 질산염은 날염호에 첨가하고 디메틸글리옥심은 롱갈릿 C, 알칼리와 함께 현색액에 첨가한다. 실험에 의하면, 코발트염이나 디메틸글리옥심을 각각 단독으로 사용하면 롱갈릿 C와의 고착이 충분히 일어나지 않는다는 것이 밝혀졌다. 이론적인 관점에서 볼 때 염액의 농도가 낮을 때(0.1~0.5 g/l) 1mole의 염료를 환원하기 위해 계산량보다 더 많은 몰(mole)의 하이드로설파이트가 필요하다는 것을 주목해 보면 흥미있는 일이다. 학자들은 이 사실을 염액내에서 염료의 전이가 일어나기 때문으로 설명하고 있다.