

染料技術発展の系統化調査

Systematic Survey of Dye Technologies

瀧本 浩 Hiroshi Takimoto

■ 要旨

アルタミラ洞窟壁画は旧石器時代のもと言われているが、これを描いた人間は何の目的でこれを描いたのであろうか？ 狩猟の成功を祈ったのか、あるいは祝ったのか定かではないが、祈りや喜怒哀楽の思いを表現・記録することは人間の本能的欲求と思われる。ここで用いられた色材は天然の無機顔料であるが、動植物由来する天然の有機色材が太古の昔から広範に利用されている。ローマ時代、皇帝だけが身に着けることを許された紫色の衣類は、地中海で採れた貝の分泌物（後世の研究によりジブロムインジゴであることが判明）によって染められたものと言われているが、相当に貴重なものであったと考えられる。一方、エジプトのミイラを包んだ布は、インジゴやあかね（アリザリン）で染められているが、その目的は色ではなく防腐にあると考えられている。色とは別の機能も利用するケースはそのほかにも、藍の防虫性などがよく知られている。さらには、草木染に用いられている材料が漢方薬として医療にも使われていることも多い。医食同源と言う言葉がよく使われるが、医色同源ともいえそうである。

繊維（衣類、紙）用の染料に話を戻すと、その後、長い間、木綿、絹、羊毛などの天然繊維からなる繊維は天然染料によって染められてきたが、1856年、パーキンによって、最初の合成染料モーブが発明され、これをきっかけとしてヨーロッパの化学会社によって多くの合成染料が開発され、天然染料を駆逐していった。

1930年ころからは、合成繊維が誕生し、これを染めるための合成染料が開発されてきた。また、1980年ころから、プリンター（感圧、感熱、インクジェット、昇華転写、電子写真）、ディスプレイ（カラーフィルター、偏光膜、有機EL、G-H型液晶）、光記録媒体（CD-R、DVD-R）等などのエレクトロニクス分野で染料・顔料が利用されるようになり、私たちの生活は益々、便利快適なものになってきた。

また、染料は、ファインケミカルのルーツとして、農業や医薬の開発に寄与すると共に、そのシナジー効果により、染料もさらに発展してきた。

日本の染料会社の多くは、製鉄用のコークス生産に伴う副産物の有効利用あるいは国策による染料の国産化から出発している。コークスは石炭を乾留して作るが、その際タールが副生する。このタール中のベンゼン、ナフタレン、アセナフテンあるいはアントラセンなどを利用して、アニリン、ナフトールあるいはアントラキノンなどの染料中間体を製造し、さらに染料を製造する。かつて、染料工業は化学工業の中のハイテク部門であった。

第一次世界大戦（1914～1918）以前は、ヨーロッパ特にドイツメーカーからの輸入品が日本市場を席巻していたが、戦争でドイツからの輸入が止まったため、比較的製造の容易な硫化染料を主に日本メーカーも生産に乗り出した。例えば、大正3年（1914年）、三井鉱山（現三井化学株）は東京工業試験所の人材及び技術を活用してアリザリンレッドの製造を始め、大正5年、国策会社として日本染料製造（現住友化学株）が設立され染料製造を開始した。

大戦後、輸入が再開されると、日本の染料会社は大打撃を受けたが、政府の保護（関税、補助金等）のもと、国内生産は順調に拡大していった。

その後、第二次世界大戦に入り、染料工業も軍需産業化し、戦災により多大な被害をこうむり、荒廃が著しかった。戦後は、朝鮮特需など一時的に好調な時期もあったが、全体としては不況が続き、カルテルなどによる生産調整なども行ったが、低迷が長く続いた。

技術的には、連合軍により押収されたドイツの研究資料がPBレポートとして公開され、日本の染料メーカーもこれを活用して技術レベルの向上を図ったが、特許切れ品の国産化あるいはマイナーチェンジに留まっていた。

1960年頃から、ポリエステル繊維用の分散染料を主体に、欧米の染料会社に追いつき、追い越すことを目標に技術開発を進め、1990年頃には、ほぼその目標を達成した。しかし、相前後して、インド、インドネシア、韓国あるいは中国の染料会社が、円高騰の影響も有り、日本の染料会社を脅かすようになってきた。日本の化学会社は、染料部門を分社化し、欧米メーカーと合併会社を作ったり、合併したりして対応したが状況は好転せず、今日では、繊維用染料の生産については、大部分をインドや中国などに移管した。

大量生産品目について言えば、特許権が失効し、性能的にも実用上問題のないレベルまで向上し、単なる価格競争に陥ってしまえば、日本や欧米の染料会社に勝ち目はなかった。また、更に性能を上げて差別化するべくR&Dを行っても、そのコストを価格に反映できない状態にあり、現在のような状況も止むを得ないものと言える。

しかし日本の化学会社は、繊維用染料の開発で培った技術蓄積を利用して、1980年頃から、色素をキーマテリアルとするエレクトロニクス部材・商品の開発に、電気・精密機器メーカーと一体となって注力し、今日でも、この分野に於いて世界をリードしている。代表的なものとして以下のようなものが挙げられる。

* プリンター用材料

インクジェットプリンター及び昇華転写プリンター用色素

電子写真（いわゆるゼロックス）用有機感光体（OPC：Organic Photo Conductor）、

トナー用色素及び帯電制御剤

青焼き・感圧・感熱プリンター用色素（安定化ジアゾニウム塩、銅プラター、ロイコ染料など）

* ディスプレイ用材料

カラーフィルター、偏光膜、プラズマディスプレイ用色素

ゲストーホスト型液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ用色素

* 光記録媒体用材料

CD-R、DVD-R 用色素

これらの分野では、欧米染料メーカーは完全に立ち遅れ、またアジアのメーカーも未だそこまでの技術レベルには至っていないようであるが、油断は禁物で更なる技術開発が求められる。

なお、これらの新しい分野において成功裏に商品開発を進めることが出来た背景として、繊維用染料の開発で培われた染料の合成技術（色目の微調整、耐久性の向上、不純物の除去・精製など）に加えて、極微細な表面分析技術、マイクロカプセル化技術、逆浸透膜（RO：Reverse Osmosis）による脱塩・精製・濃縮技術、微粒子の表面修飾技術、赤外線LED技術、錯体化学など多くの分野で進化した技術を利用することができたことが大きな要因として挙げられる。

今後の色素の応用展開としては、エコロジー関連、医療関連などが挙げられる。これまでの技術の蓄積を生かして、更なる発展を遂げることを期待する。

<参考文献>

要旨、1はじめに、2色素概説を含め、本調査報告書全般にわたって、細田 豊『新染料化学』（株技報堂出版（昭和38年発行））及び『合成染料技術の歴史』（化成工業協会編（1997年11月発行））を参考とした。

■ Abstract

Scientists surmise that the paintings on the walls of the Altamira Cave date back to the Paleolithic period. For what purpose did early human beings paint them? Was it to pray for success in hunting? Or to celebrate their success? While we cannot be sure, we know that expressing and recording prayers and emotions are instinctive desires of human beings. The colors used in these cave paintings were natural inorganic pigments. However, natural organic colors derived from animals and plants had been widely used since ancient times. During the age of the Roman Empire, garments of Tyrian purple, worn only by the emperor, were dyed using secretions from mollusks collected from the Mediterranean Sea (later determined to be 6,6'-dibromoindigo). The dye was considered to extremely precious. Cloth that wrapped Egyptian mummies was dyed in indigo, as well as in red from dyes derived from the madder plant (alizarin compound). Scientists believe that the purpose of dyeing in this instance was not just for color but also to preserve the mummies. It is also well-known that indigo, beside coloring and preserving, can be also used as a pesticide. Furthermore, many materials used in plant dyes are also used as herbal medicines. There is a saying that medicine and diet are equally important for one's health. We can say the same for medicine and color.

Returning to the topic of dyes used for fibers (cloth, paper), natural dyes were used for a long time to dye fibers made of natural materials, such as cotton, silk and wool. In 1856, the first synthetic dye, mauveine, was invented by William Henry Perkin, triggering the development of many other synthetic dyes by European chemical companies. This led to the near disuse of natural dyes.

Synthetic fibers were created from about 1930, and manufacturers created synthetic dyes to color these fibers. Since the 1980s, pigments and dyes have also come to be used in the electronics industry for products such as printers (pressure-sensitive, thermal, inkjet, sublimation transfer, electrophotographic printers), displays (color filters, polarizing films, organic light-emitting diodes, guest-host liquid crystal displays) and optical media (CD-R, DVD-R). They have made our lives more convenient and comfortable.

Dyes have also contributed to the development of agricultural chemicals and pharmaceuticals by serving as the root of fine chemicals. The synergy of these developments has in turn led to the further development of dyes.

Many of Japanese dye companies were established by making effective use of byproducts from the production of coke, used in manufacturing steel, and as a result of the national production of dyes as set forth by government policies.

Coke is made from the dry distillation of coal. During this process, tar is created as a byproduct. Using compounds found in tar, including benzene, naphthalene, acenaphthene and anthracene, dye intermediates such as aniline, naphthol and anthraquinone can be produced, leading to the creation of dyes. In the past, the dye industry was a technologically advanced sector of the chemical industry.

Before World War I (1914 ? 18), imports from Europe, especially Germany, dominated the Japanese market. However, as imports from Germany ceased because of the war, Japanese manufacturers launched production, mainly of sulfur dyes, which were relatively easier to manufacture. For example, in Taisho 3 (1914), Mitsui Mining Company, Ltd. (currently Mitsui Chemicals, Inc.) began to manufacture alizarin red through the manpower and technological capabilities of its Tokyo industrial laboratory. In Taisho 5 (1916), Japan Dyestuff Manufacturing Company, Ltd. (currently Sumitomo Chemical Company, Ltd.) was established as a state-owned company and began producing dyes.

After the war ended, the import of dyes resumed. Japanese dye companies were hit hard, but thanks to government protection (tariffs, subsidies, etc.), domestic production expanded steadily.

As Japan entered World War II, the dye industry was taken over by the military. It was devastated by the damage from war. After the war, the industry enjoyed temporarily strong periods, for example during the Korean War. Overall, however, its slump continued. The industry reorganized through the formation of cartels, but its weak performance continued for a long time.

On the technological front, research materials seized from Germany by Allied forces were published as part of the "PB" series (named after the 1940s U.S. Publication Board). Using these materials, Japanese dye manufacturers attempted to raise their technological level, but were limited to domestically manufacturing products whose patents had expired and products with minor modifications.

From the 1960s, Japanese companies pursued American and European dye companies in the area of disperse dyes for polyester fibers. They proceeded with technological developments aimed at overtaking these rivals, and by the 1990s, they had almost achieved this goal. However, dye companies in India, Indonesia, South Korea and China unceasingly threatened Japanese dye companies, helped in part by the steeply appreciating yen. In response, Japanese chemical companies spun off their dye divisions, and dye companies formed joint ventures or merged with American or European manufacturers, without a change for the better. Today, control for the lead in the manufacture of fiber dyes has been ceded to India and China for the most part.

For mass production items whose patents have expired and whose performance has risen to a practical problem-free level, Japanese and Western dye companies have no chance of winning if they compete simply on price. Even if they conduct R&D to differentiate the performance of their products, they cannot help but reflect this cost to the products' price.

However, from the 1980s to this day, Japanese chemical companies, in partnership with electrical and precision equipment manufacturers, have become world leaders in the development of electronic parts and products that use pigments as key materials. They did this by utilizing their technological knowledge accumulated from the development of fiber dyes. Representative products are as follows.

* Materials for printers

- Colors for inkjet printers and sublimation transfer printers
- Organic photoconductors (OPC) for electrophotographic systems (e.g. Xerox)
- Pigments for toners and electrical static image development
- Colors for blue-line, pressure-sensitive and thermal printers (stabilized diazonium salt, couplers, leuco dyes, etc.)

* Materials for displays

- Color filters, polarizing films, pigments for plasma displays
- Guest-host LCDs, pigments for OLED displays

* Materials for optical media

- Pigments for CD-R, DVD-R

American and European manufacturers lag distantly behind Japanese companies in these fields, and Asian manufacturers have not yet achieved such level of technological expertise. However, Japanese companies must continue to unflaggingly pursue technological developments.

In addition to the technologies for synthesizing dyes (minute adjustment of color, improving colorfastness, removing impurities/purifying dyes, etc.), which were cultivated as Japanese manufacturers developed dyes for fibers, technological advancements from the following areas also contributed greatly to the successful development of products in the new fields above: technologies for analyzing microscopic surfaces; microencapsulation technologies; desalination, purification and enrichment through reverse osmosis; surface modification technologies; infrared LED technologies; and coordination chemistry.

Future applications of colors include environmental-related and medical-related fields. Society has great expectations for the dye technologies accumulated so far by Japanese companies and for their further developments.

■ Profile

瀧本 浩

Hiroshi Takimoto

国立科学博物館産業技術史資料情報センター 主任調査員

昭和43年	3月	京都大学工学部合成化学科卒業
昭和43年	4月	三菱化成工業(株)入社 黒崎工場、横浜総合研究所、三菱化成ヘキスト(株)にて色素の研究開発に従事
平成12年	3月	三菱化学(株)退職 桐蔭横浜大学にて、澱粉／尿素を利用した商品開発 (株)エスアール技研にて、産業廃棄物のリユース技術開発に従事
平成22年	4月	国立科学博物館産業技術史資料情報センター主任調査員

■ Contents

1. はじめに	229
2. 色素概説	231
3. 繊維・プラスチック用染料の開発	233
4. エレクトロニクス用色素の開発	252
5. 労働衛生・環境	272
6. 今後の色素応用開発	274
7. まとめ及び染料技術の系統図	277
用語説明	281

1 | はじめに

今日、私たちの身の回りには、衣類はもちろんのこと、写真、印刷物やテレビなど実にカラフルで華やかな物があふれており、これらがモノクロームであったら如何に味気ない生活であるか想像もつかない（ちなみにカラー写真やカラーテレビが本格的に普及し始めたのは1960～1970年代のことである）。しかし、その源である色素については、色素自体はユーザーが手にする最終商品でない為、余り認識されていないのが実情であろう。繊維を染めている色素について言えば、天然、合成を問わず、特定の化合物（色素）が繊維に吸着あるいは溶解して繊維を着色しているわけで、比較的理解しやすいものであるが、電子写真（モノクロでも）において色素がどう関係しているのか、専門家以外には想像すら出来ないであろう。感熱プリンター、液晶や有機ELディスプレイあるいはCD-R、DVD-Rなども同様であろう。

本調査研究は、色素が、繊維用の染料から如何にエレクトロニクス用色素に進化したか及び基盤技術の発展とともにどの様に進化し、諸産業・社会に貢献してきたかについて、その長い歴史を振り返りつつ、時系列的にまとめ、色素技術の系統化を試みたものである。なお、難解と思われる用語について、可能な限り平易に説明する為、末尾に用語説明のページを設けたので参照していただきたい。

本報告書は、本章を含めて以下の7章から構成されている。

第1章 はじめに

第2章 概説として、色素の定義、光の特徴、人間による色の視認、色素の光吸収の特質（吸収エネルギーによる励起など）、色素の光劣化などについて要点を概説した。エレクトロニクス用色素、とりわけ電子写真用の有機感光体（OPC）用色素あるいは有機ELディスプレイ用色素については、励起された電子を利用するところに特徴がある。

第3章 繊維・プラスチックの着色に用いられる染料の開発経緯について詳説した。繊維には大別して、天然繊維（木綿、絹、羊毛）、半合成繊維（アセテート）及び合成繊維（ポリエステル、ナイロン、アクリル）があり、その染色には、それぞれ異なった種類の染料が使用される。基本的には、木綿／直接

性染料・反応性染料、絹／酸性染料、羊毛／酸性染料で染色される。これらの染料の開発はモーブ（1856年）以来、殆どが欧米染料メーカーによってなされた。日本の染料メーカーが製造に乗り出したのが大正3年（1914年）のことであり、その間の技術的蓄積の差は如何ともし難く、日本の染料メーカーは特許切れ製品の国産化あるいはマイナーチェンジに甘んじていた。このあたりの状況及び詳細技術については、前記した成書及び報告があるのでそれらを参照していただきたい。

合成繊維を染める染料は、ポリエステル／分散染料、ナイロン／酸性染料、アクリル／カチオン染料である。分散染料及びカチオン染料については、欧米染料メーカーが先行開発していたが、日本の染料メーカーが追いつき・追い越すことが出来たのでその経緯について纏めた。また、欧米染料メーカーにより木綿用の染料として、反応性染料が先行開発されたが、日本のメーカーが製販一体となった戦略により、ユニークな染料を開発し、欧米染料メーカーに一矢報いた経緯について説明した。

また染料メーカーを悩ませたのが公害対策（廃水処理）であった。企業として当然の責務であるが、その多大なコストが経営を圧迫し、アジアメーカーとの競争力を失わせた大きな要因であった。ただ水銀触媒を使用しないアントラキノン系染料中間体の製造法について、日本のメーカーは、研究・開発・製造の3者が一体となった総合力で、技術確立できたのに比べ、欧米染料メーカーは成し得ず、この分野から撤退したことは特筆に価する。

第4章 エレクトロニクス分野に用いられる色素の開発経緯について詳説した。エレクトロニクス分野に用いられる色素とは言いながら、基本化学構造的には、繊維用色素と余り差がないと言えば本報告書を読まれる方は驚かれることと思われる。これは、これまで行われてきた、産業技術の系統化調査とは些か趣を異にするものであろう。

50年以上前に合成され、その当時の顔料としての評価では色目の点で妙味無しと判断された色素が、今日、OPCとして優れていると評価され実用化されている。このような例が数多ある。もちろん、古い色素を新しい分野に適用する為に、色素構造のマイナーチェンジや、新しい基盤技術（マイクロカプセル化、極微細表面の分析、ROによる脱塩・精製、微粒子の表面修飾など）の助けを必要としたことは言うまでもない。

第5章 色素の安全性について詳説した。有害性の高いアミン類やCrなどの重金属の使用については今後益々規制が厳しくなるものと考ええる。

第6章 今後の色素の応用展開について概説した。エコロジー分野や医療分野に更に展開できるものと考ええる。

第7章 これまでの技術発展の経緯と諸産業への貢献を要約し、色素技術の系統図化を試みた。

2 | 色素概説

2.1 色素、染料、顔料の定義及び特徴

太陽光（白色光）をプリズムに通すと、虹の色である赤、橙、黄、緑、青、紫が連続して見える。

これは太陽光にこれらの色（波長）を持つ光が含まれていることを示している。紫より短い波長域を紫外、赤より長い波長域を赤外と呼ぶが、人間の眼では視認できない光である。

色素とは、紫外光あるいは可視光の一部を吸収あるいは発光して人間の眼で視認できる物質を指す。

物質が色付いて見えるのは、白色光の中の特定の色（波長）の光を吸収し、その補色が人間の眼に入り、網膜上の色素細胞を刺激し、電気信号に変換され、これを脳が知覚するためである。

たとえば、物質が赤色の光を吸収すると、人間には、その物質が青緑色に見えるのである。

可視光を吸収するには、基本的に炭素 = 炭素 2 重結合あるいは窒素 = 窒素 2 重結合が適しており、色素の化学構造には、多くの炭素 = 炭素 2 重結合、具体的には芳香族化合物（ベンゼン、ナフタレン、アントラキノンなど）や窒素 = 窒素 2 重結合であるアゾ基が含まれる。これらの有色化合物を色素と呼ぶ。

色素には染料と顔料がある。

染料とは、色素のうち、溶剤（水、有機溶媒）に溶解する化合物で、著しく希釈された場合は、単分子状態になると考えられ、その吸収（光）曲線は、化学構造に由来する本質的な物性である。ただ、実用的な濃度においては、染料分子の凝集（会合）により、吸収曲線がずれることも多い。特殊な形で会合した場合、吸収曲線が著しくシャープになることがあり、実用上大いに価値があることがある。

染料の場合、あくまでも溶剤に溶解した色が、商品として価値が高く、粒子状態では価値のある色になり難い。

顔料とは、溶剤（水、有機溶媒）に溶解しない化合物で、粒子の状態の商品としての価値があり、その色は、粒子のサイズあるいは結晶型による。同じ化学構造であっても、結晶型によって異なる色となり、別物と考える。

顔料でも、濃硫酸などに溶解することはあるが、結晶型が変化し、別物となる可能性がある。不安定な結晶型は熱や衝撃などの刺激により、より安定な結晶型

に変化する。商品としての顔料は通常使用条件では安定な結晶型に調整されている。

上記のような特性から、一般的に、染料は、色相が鮮明で着色力が高いが、堅牢性が低いとされる。一方、顔料は、色相が不鮮明で着色力も低い、堅牢性が高いとされる。ちなみに、顔料の色相は、一般的に、粒子サイズが小さくなるほど鮮明になるが、耐光性は低下する。

耐水性、耐溶剤性において、顔料が染料より優れることは、上記特性から多くの説明を要しないことと考えるが、耐光性においても、顔料が染料より優れる事及び顔料の粒子サイズが小さくなるにつれ耐光性が低下することに関しては、いささかの説明を要するものとするので以下詳述する。

一般的に、色素は、下記のような要因によって、光劣化する。

色素分子は、光を吸収して（光のエネルギーを得て）安定な基底状態から不安定な励起状態になるが、

- (1) この励起エネルギーを、周囲の基底状態の分子とやりとりしながら、原子結合の伸縮・振動・回転などの運動（熱）エネルギーとして消費して、あるいは光（蛍光・燐光）を放出してエネルギーを消費することにより、元の安定な基底状態に戻る。この一種の光反応の過程において、原子結合に断裂が生じ、色素が分解する。
- (2) 上記励起エネルギーを、周囲に存在する酸素分子に与えて、酸素分子を活性化し、この活性酸素により色素自身が攻撃されて分解する。
- (3) 上記励起エネルギーを、周囲の基質（繊維、紙、樹脂等）に与えて、元の安定な基底状態に戻る。この為、同じ染料でも繊維の種類によって耐光性が異なることがある。染料と繊維の相互作用（染着）の状態が異なり、エネルギーの移動のし易さが異なるためである。反応性染料のように基質と共有結合することにより、エネルギー移動が容易になるため、同じ化学構造で共有結合しなかった染料に比べ、耐光性が向上する。

通常の色素分子の大きさは、 $10 \sim 30 \text{ \AA}$ (10^{-10} m) である。顔料粒子の大きさは、 $0.05 \sim 1 \mu$ (10^{-6} m) であり、顔料の 1 粒子は、数千から数万の色素分子か

ら形成されている¹⁾。耐光性に関して、顔料が染料よりも優れる理由は、粒子として表面積が小さい（染料に比べ）ため、活性酸素などの攻撃を受けにくいこと、また分子間の距離が短いため、熱エネルギーを分子間でやりとりする（自己クエンチする）ことが容易であるためと考えられる。顔料の粒子サイズが小さくなると、それだけ表面積が増加して、活性酸素などの攻撃を受けやすくなるとともに、粒子を形成している分子数が少なくなり、自己クエンチがしにくくなるためである。

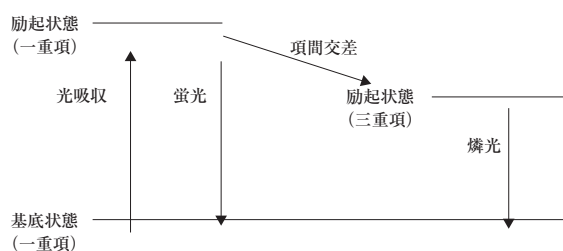


図 2.1 色素が光を吸収した時の状態変化

分子が基底状態から励起状態になるということについて、もう少し詳しく説明する。分子の最外殻（最低エネルギー順位）にある電子対（電子が2個ある）のうち1個が、吸収した光エネルギーにより、基底順位から励起順位になり、電子（負）が1個抜けた跡は正孔となる。正負に分極したことになる。エレクトロニクス分野では、この励起電子と正孔が利用される。

2.2 紫外・可視光吸収曲線

文献等では、分子（モル）吸光係数を記載することが通例であるが、実用的には、色素は重量ベースで扱われるので、グラム当たりの吸光係数のほうが現実的で、優劣比較が容易である。また、吸光係数は、通常、極大吸収波長における吸光度を示し、その大小について議論されるが、色素は、人間の眼で視認されることが重要であり、着色力という、商品としての観点から、吸光度の大小と共に、吸収曲線の形も重要な要素となる。

たとえば Brown や NavyBlue のような色相に関しては、着色力が重視されるため、吸収曲線がブロードである方が、好まれることが多いが、Yellow、Red、

Blue のような色相に関しては、鮮やかな色相が重視されるため吸収曲線はシャープな方が好まれる。

2.3 染料の分類及び技術開発の特徴

染料に固有の問題であろうと思われるが、商品として実用性が認められるだけの高発色性と高耐久性を共に有する基本的化学構造は、アゾ、アントラキノンあるいはフトロシアンなど比較的少数である。

しかし、基本構造が同じアゾ系染料でありながら、例えば、スルホン酸基の様な水溶性基を多数（1染料分子あたり3～4個）含む染料が酸性染料として、それよりもやや少ない（1染料分子あたり1～3個）染料が直接性染料として、水溶性基を全く含まない染料が分散染料として、水溶性基としてスルホン酸基でなくカチオン性基を有する染料がカチオン染料として、各々別の繊維に用いられている。基本構造が同じでも、導入する置換基をモディファイする事で、大きく性能が変わり、実に広範囲な用途に対応できるということが染料開発の大きな特徴である。アントラキノン系染料についても同様である。

最も分かり易い例として、水溶性基の数や種類の例を挙げたが、他の置換基、例えば、OH基あるいはNH₂基等の数や置換位置等についても同様で、化学構造のごく一部をモディファイする事で、染料の性能が大きく影響される。

このため、100年以上も前に開発された染料がそのまま、あるいは基本的な化学構造は同じで、置換基を若干変えた染料が、今日、繊維以外の異分野で使用される例も数多くある。（表 7.1 参照）

今日の技術者にとっては些か残念な思いがあると同時に、先人の功績として素晴らしい事と認めざるを得ない。

また、染料の分類は、化学構造で分類する場合と、対象となる繊維に対応して分類する場合とがあり、些か複雑である。

【参考文献】

- 1) 橋爪：『色材』 Vol 40 608-613 (1967)

3 | 繊維・プラスチック用染料の開発

繊維には大別して、天然繊維（木綿、絹・羊毛）、半合成繊維（アセテート）、合成繊維（ポリエステル、ナイロン、アクリル）がある。合成繊維は、1920年頃アセテート、1935年ナイロン、1950年アクリル、1953年ポリエステルがそれぞれ開発された。これらの合成繊維が開発されるまで人類は専ら天然繊維を利用してきた。これらの繊維を染色するには、それぞれ使用される染料の種類が異なり、これまでに数多の染料が開発されてきた。

3.1 繊維の種族と対応染料

染料は繊維・プラスチックを着色（染色）するためのものである。下記する様に、着色のメカニズムが異なるため、繊維毎に適応できる染料の種類が異なる。

[被着色物]	[染料]	[着色メカニズム]
木綿繊維・紙	直接性染料 (Direct Dye)	分子間力、水素結合
	反応性染料 (Reactive Dye)	共有結合
アクリル繊維	カチオン染料 (Cationic Dye)	イオン結合
羊毛・絹・ナイロン繊維	酸性染料 (Acid Dye)	イオン結合
ポリエステル繊維	分散染料 (Disperse Dye)	溶解（固溶体）
プラスチック	分散・油溶性染料 (Solvent Dye)	溶解（固溶体）

直接性染料 (DirectDye) は、分子間力や水素結合により木綿や紙に親和・吸着する（この性質を直接性と称する）ために、適度の水溶性を有し、分子量が1000程度（他種属の2倍程度）と大きく、分子構造は平面性が高いという特徴を有する。

反応性染料 (ReactiveDye) は、木綿と共有結合するため、分子構造中に木綿のOH基と反応する基を有する。

カチオン染料 (CationicDye) は、アクリル繊維中の酸性基（スルホン酸：重合触媒や共重合成分として用いるスチレンスルホン酸に由来する）とイオン結合するため、分子構造中にカチオン性基を有する。色調が鮮明で高発色性であるが耐光性がやや劣る。

酸性染料 (AcidDye) は、羊毛・絹・ナイロン繊維中のアミノ基やアミド基とイオン結合するため、分子

構造中に酸性基（スルホン酸やカルボン酸）を有し、高い水溶性を有する。

分散染料 (DisperseDye) は、水溶性基を持たず、水に不溶で、水中に微分散させて用いる。ポリエステル繊維に溶解（固溶体を形成）する。

油溶性染料 (SolventDye) は、分散染料と同様、水溶性基を持たず、水に不溶である。油脂・プラスチックなどに溶解する。

各種族の代表的な染料構造を図3.1に示す。

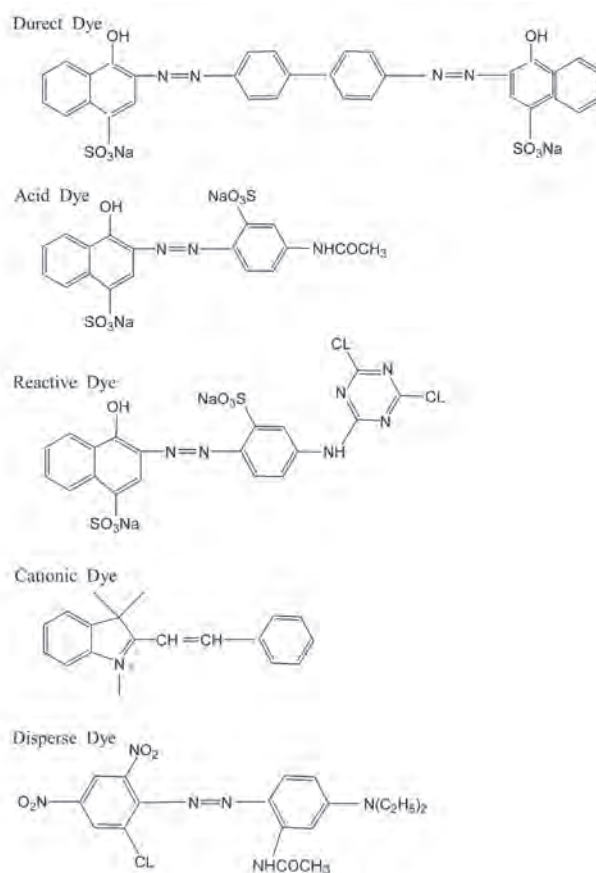


図 3.1 各種族染料の構造例

3.2 ポリエステル繊維用分散染料の開発

ポリエステル繊維は、引っ張り強度、弾性率、磨耗強度が高く、速乾性、ヒートセット性があるため衣料用として好適である。さらに、綿、羊毛との混紡・交織により吸湿性なども向上させることができるため幅広く利用されている。

米デュポン社のカロザースは、当初ナイロンと並行して研究していたが、ポリエステルに関しては思わし

い結果が得られなかった為断念し、研究をナイロンに絞る事とした。原因は、脂肪族ポリエステルについてのみ検討した為、剛性、安定性など繊維としては不十分なものであった為と思われる。その検討結果を踏まえて、英の染色加工会社であるキャリコプリンターズ社の研究者が、芳香族ポリエステルについて検討し、1942年ポリエチレンテレフタレート（今日言うところのポリエステル繊維）が発明された。米デュポン社はこの特許を買い取り、1953年に工業化した。昭和32年（1957年）に東レ、帝人によって国産化が開始され、その後、国内の殆どの合繊メーカーが参入した。

当初、既存のアセテート用分散染料による染色が検討されたが良好な染色結果が得られなかった。原因は、アセテート繊維に比べ、ポリエステル繊維の疎水性（有機性）が高い為、アセテート用染料では適応できない為と考えられた。対応策として、疎水性（有機性）を大幅に上げたポリエステル用分散染料が新たに開発され、それによって良好な染色が可能となり、染料生産量・染色加工量ともに順調に伸びた。

しかし、昭和55年頃から、廃水処理経費の増大、オイルショックによる原材料費高騰、円高騰、発展途上国の追い上げなどにより、染料生産量・染色加工量ともに逡減し、省資源・省エネによる合理化、あるいは差別化商品の開発などの努力がなされたが、奏功せず、現在では、国内における染料生産量・染色加工量ともに激減した。

大量生産品目が高性能化して、実用上ほとんど問題のないレベルに達すると、研究開発に経費をかけて更に高機能化を進めても、高価格（コストアップ吸収のため）では消費者に受け入れられず、事業・RDは非常に難しくなった。このような状況から脱する為、エレクトロニクス分野に活路を見出そうとすることとなった。

3.2.1 有機性／無機性バランス¹⁾

界面活性剤において、その疎水性と親水性とのバランスが重要であることは古くから知られている。Atlas Powder社がノニオン界面活性剤についてこのバランスをHLB（Hydrophile-Lypophile-Balance）という数値で表し広く用いられている。わが国においては、昭和9年頃、藤田によって、有機化合物全般に対し、有機性（疎水性）－無機性（親水性）のバランスをもとにした数値による、有機化合物概念図という考えが発案され、溶解性、薬効等の分子設計に利用されていた。染料研究者らは、この考え方を染料（とりわけ分散染料）の研究開発に応用しようと検討し、良好

な結果が得られた。

繊維については、水酸基を多数有する木綿あるいは、アミノ基やアミド基を多数有する絹、羊毛、ナイロン繊維あるいは、重合触媒／共重合成分に由来するスルフォン酸基を有するアクリル（ポリアクリロニトリル）繊維などは親水性が高く、直接染料、酸性染料、カチオン（塩基性）染料のような親水性染料によって染色される。

他方、木綿の水酸基（OH基、1ユニット中に3個存在する）をアセチル化した（ジあるいはトリ）アセテート繊維あるいは、炭化水素とカルボン酸エステルからなるポリエステル（ポリエチレンテレフタレート）繊維などは疎水性が高いので、染色に用いられる染料は、疎水性が高く且つエステルなどの極性基に対応し、親水性もバランス良く併せ持つことが重要である。

このバランスを計算して、新規な分散染料を設計・開発することができた。

ポリプロピレンに関しては、繊維としては、物性的には優れたものであったが、疎水性が高すぎ、適切な染料・染色法が開発できず、繊維としては大きな市場を形成することができなかった。

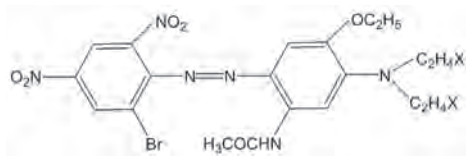
3.2.2 分散染料によるポリエステル繊維染色のメカニズム²⁾

木綿、羊毛、絹などの天然繊維は基本的には水溶性の染料によって染色されてきた。

それに対しポリエステル繊維は水に溶けない分散染料で染色される。そのメカニズムとしては、染料が固体の繊維に溶解する（固溶体を形成する）と考えられている。

分散染料は水に溶けないが、分散剤の力により微分散する（0.5 μ以下）。高温（130℃～）で処理（染色）する際には、単分子化（溶解）し、ポリエステル繊維の非晶領域に吸着させ、繊維中に拡散させる。水とポリエステルとの間の分配となる。染色性が良いということは、ポリエステル繊維に対し親和性が高く、吸着性が大きく拡散性が良いということになる。しかし、親和性、吸着性が大きすぎると拡散性が劣り、ムラ染めになり易い（均染性が劣る）。また拡散性が良すぎると、熱堅牢性（昇華堅牢性）が劣ることにつながる。実用上は親和性、吸着性、拡散性の3者の兼ね合いが微妙で重要なポイントとなり、分散染料の構造設計は大変難しいものである。

具体例として、下記Dye-A、B、Cを取り上げて、ごくごく大雑把な性能比較を記す。



Dye-A X=H, Dye-B X=OC₂H₅, Dye-C X=OCOCH₃

	親和性	拡散性	昇華堅牢性
Dye-A	△	◎	△
Dye-B	○	○	○
Dye-C	◎	△	◎

カップリング成分中の、N-エチル基の置換基によって、これだけの差が生ずる。未置換 (Dye-A) では、親和性は低い拡散性が高く、昇華堅牢性が劣るのに比べ、エトキシ基 (Dye-B) では有機性、無機性とも少し増加し、バランスの取れた中庸な性能を示し、アセチルオキシ基 (エステル基、Dye-C) では無機性が大きく増加するが、ポリエステル繊維のエステル基と近い構造であるため親和性が高まり拡散性が低下するため、昇華堅牢性が優れる。商品として、トータルな性能を見る為には、有機性/無機性のバランスに加え、ポリエステル繊維に対する溶解度 (相溶性) あるいは分子の大きさなども大きく影響するので大変複雑である。

また 130℃~という高温で分散性を維持する (凝集を阻止する) 必要があり、分散剤の選択が重要である。分散 (剤) については別途詳細に記す (3.2.5 参照)。

3.2.3 欧州メーカー製品対抗品の開発

合成染料の出発点であるモーブの開発 (1856 年) 以来、木綿用の直接性染料やウール用の酸性染料などは欧州染料メーカーの独壇場であり、アゾ系染料やアントラキノン系染料などを主体に多くの優れた染料が開発された。例えば、1858 年に、Gries によってジアゾ化反応が発見された。この反応を利用して、アゾ染料として 1884 年最初の木綿用直接染料であるコンゴレッドが開発され、これをきっかけに、アゾ染料が非常に勢いで発展した。アントラキノン系染料としては、1868 年アリザリンが開発された。これは天然染料を代替した最初の合成染料である。アゾ染料同様、これをきっかけにその後非常に勢いで発展した。図 3.2 にこれらの化学構造式を示す。

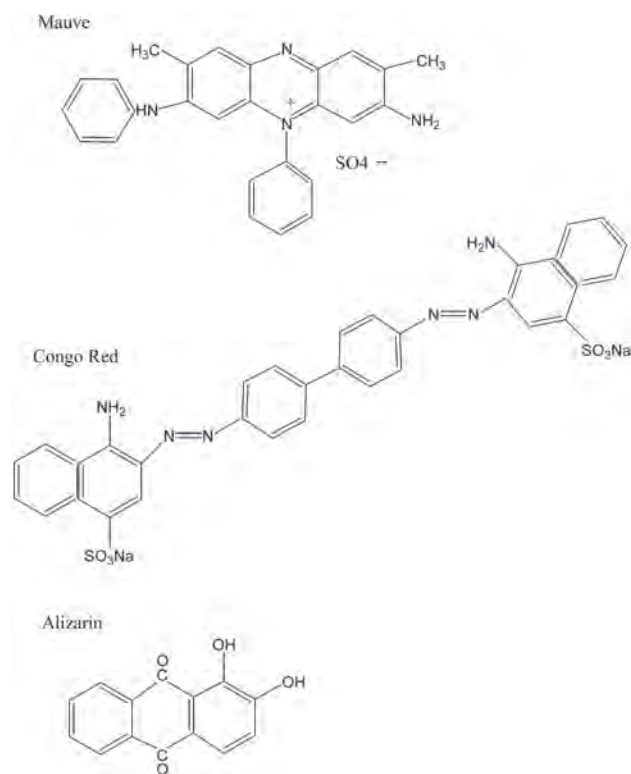


図 3.2 モーブ (Mauve)、コンゴレッド (Congo Red)、アリザリン (Alizarin) の化学構造式

翻って、日本の染料メーカーが開発に乗り出したのは大正 3 年 (1914 年) であり、欧州染料メーカーの分厚い技術蓄積の前に、天然繊維用染料の分野では為すすべがなかったのも止むを得ないことであった。しかし合成繊維、とりわけポリエステル繊維については、開発されたのが 1953 年で、日本の染料メーカーも、その時点で、それなりに技術力をつけており、欧州と日本の技術格差がそれほど大きなものではなくなっていたことが幸いしたと言える。とはいえ、ポリエステル繊維用分散染料 (以降、分散染料と略記する) についても、当初は、欧州染料メーカーが先行開発し、日本の染料メーカーがこれを追う展開であった。

この時期、国内染料研究者の大きな目標のひとつは、如何にして、先行欧州メーカーの特許を回避して、性能的に同等レベル以上の染料を開発するかにあった。

例えば、Bayer 社のアントラキノン系ブルー染料 (Res.BlueFBL: ジアミノジヒドロキシアントラキノンの臭素化物) は、均染性及び昇華堅牢性に優れた染料で大量に使用 (輸入) されていた。これを国産化するべく検討したが、国内では、当時は分析手法が十分に開発されていなかったこともあり、結果的に Bayer 社の特許を侵害し、賠償金を支払わざるを得なくなっ

たこともあった。

また、Sandoz社のアゾ系ネービーブルー染料(For.NavyBlueS-2GL)、ブルー染料(For.(Navy)BlueSER)も着色力に優れた染料であった。偶々、対応特許の請求範囲が比較的限定されていたため、ハロゲン原子の種類を変えたり、未置換アルキル基を置換アルキル基あるいは不飽和アルキル(アリールなど)基に変えたりして、若干性能を上げた染料を開発し、国産化を果たすことが出来たが、基本的にはマイナーチェンジの域を出ず、研究者としては忸怩たる思いであった。

研究者は、染料の合成、評価の一方で、特許の均等論について、知的財産部門の担当者と大いに議論を交わし、特許性を明らかにし、あるいは他社特許に抵触しないことを確認し、そのための資料作りなどにも多大の労力を費やした。しかし、このような経験から、特許の取り方、明細書とりわけ請求範囲の書き方など大いに学ぶものがあり、その後の各種商品開発において大いに役に立った。

他方、特許の回避が難しいものについては、ライセンスを受けて生産することもあった。

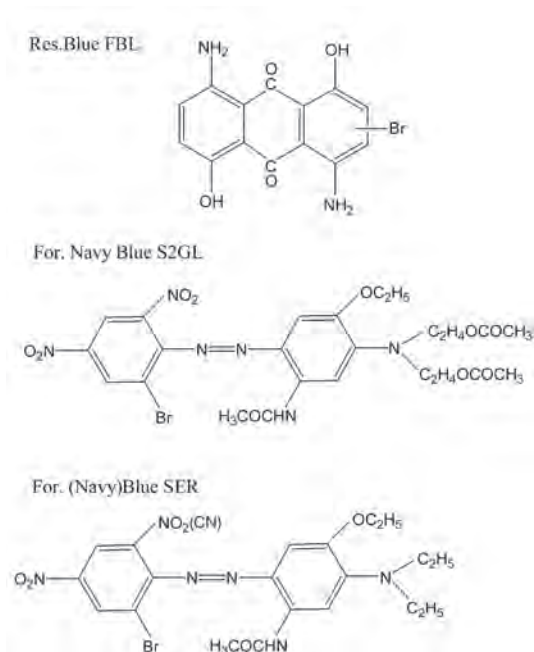


図 3.3 Res.BlueFBL、For.NavyBlueS-2GL、For.(Navy)BlueSERの化学構造式

3.2.4 新規構造品の開発

3.2.4.1 均染性と昇華堅牢性

3.2.2で概略記したように、ポリエステル繊維に対する分散染料の染色機構は、染料が繊維に吸着した後、繊維内を拡散するというものである。染料が拡散することなく吸着したままでは、局所的な染色(むら染め)となり、商品価値を著しく損なうこととなる。拡散性の良い染料は均染性が良いこととなる。一方、余り拡散性が良いと、アイロンなど熱がかかった場合、染料が昇華して繊維から離脱してしまうような問題を生ずる。また昇華性が高いと染色時(浸染の場合で130℃、捺染の場合で200℃以上)染料が昇華して、染色機を汚染するような問題も生じる。

このように、均染性と昇華堅牢性とは相反するところがあり、商品としてバランスの取れた染料の開発を目指すことが必要であった。経験的に、均染性を上げるためには、染料の分子容を小さくし、極性基を少なくすることが必要であるが、昇華堅牢性は低下する。一方で、染料の染着性(利用率)を高める必要もある。染料の利用率としては、大略95%以上を目標とする。これらのバランスは非常に繊細で、例えば、ジアミノジヒドロキシアントラキノンの臭素化物は、大量に生産・使用されている染料であるが、臭素の導入率(アントラキノン1分子に対する、導入臭素原子の比率)の微妙な差で、染着性、均染性、昇華堅牢性が左右され、その管理巾は非常に狭いものである。適当範囲は、0.4~0.6であり、0.4より少ないと昇華堅牢性が低下し、0.6より多いと染着性、均染性が低下する。

ちなみに、均染性の高い染料をE型(Evenlyに由来)昇華堅牢性の高い染料をFS型(Fast Sublimationに由来)中間型の染料をSE型と称している。

3.2.4.2 着色力（アゾ系染料 v s アントラキノン系染料）

3.1 でも若干触れたように、染料の分類法のひとつに化学構造による分類がある。商品として、着色力と耐久性の両方に優れた構造は自ずと限られたものになるが、それでも下記のように多くの染料が生み出されてきた。これら染料の物性のひとつに分子吸光係数（染料 1 モル/L 溶液の吸光度）があり、大略次のようである³⁾。尚、着色力と分子吸光係数との関係については 2.2 を参照されたい。

イエロー系染料	ニトロアニリン系 (0.5 ~ 1.5) × 10 ⁴ フェニルモノアゾ系 (2 ~ 4.7) × 10 ⁴ ピリドンアゾ系 (3.4 ~ 4.5) × 10 ⁴ キノフタロン系 (3.5 ~ 4.5) × 10 ⁴ スチリル系 (3.5 ~ 9.6) × 10 ⁴
レッド系染料	アントラキノン系 (1 ~ 1.4) × 10 ⁴ フェニルモノアゾ系 (2.5 ~ 3.5) × 10 ⁴ ナフタルイミドアゾ系 (3 ~ 4) × 10 ⁴ ベンゾチアゾリルアゾ系 (3.5 ~ 6) × 10 ⁴
ネービーブルー系染料	アントラキノン系 (1.5 ~ 2.5) × 10 ⁴ フェニルモノアゾ系 (2.5 ~ 3.5) × 10 ⁴ フェニルジスアゾ系 (3 ~ 4) × 10 ⁴ チアゾリルアゾ系 (5.5 ~ 7.5) × 10 ⁴

分子吸光係数は、同系統の染料の間でも置換基によって上記した様な巾で変動するが、置換基の影響に関して法則性は余りない。

一般的に、アントラキノン系染料は、堅牢性、均染性等に優れているが、上記したように分子吸光係数が小さく着色力が劣る。着色力に関してはアゾ系とりわけヘテロアゾ系が高い。同じ染色濃度が得られるのであれば、染料の使用量を削減して、染色コストを削減したい。このためにはアゾ系染料が有利であり、新規染料開発の主眼は、アントラキノンからアゾさらにはヘテロアゾへと移行している。

また、分散染料で実用化された例はないが、水溶性染料では、金属配位（含金）アゾ系染料や、銅—フタロシアニン系染料が、堅牢性（特に耐光性）に著しく優れており、天然繊維用染料として古くから（最初の含金アゾ染料は 1925 年に開発された）多用されている他、今日ではインクジェット用などに応用されている。また、非水溶性（油溶性）含金アゾ系染料や、金属—フタロシアニン系色素が、OPC や CD-R、DVD-R に応用されるなど、金属含有染料群は特異な存在となっており、さらに太陽光利用分野など広範に研究が進められている。参考までに構造式を併せて記す。

図 3.4 に代表的な染料の構造を示す。

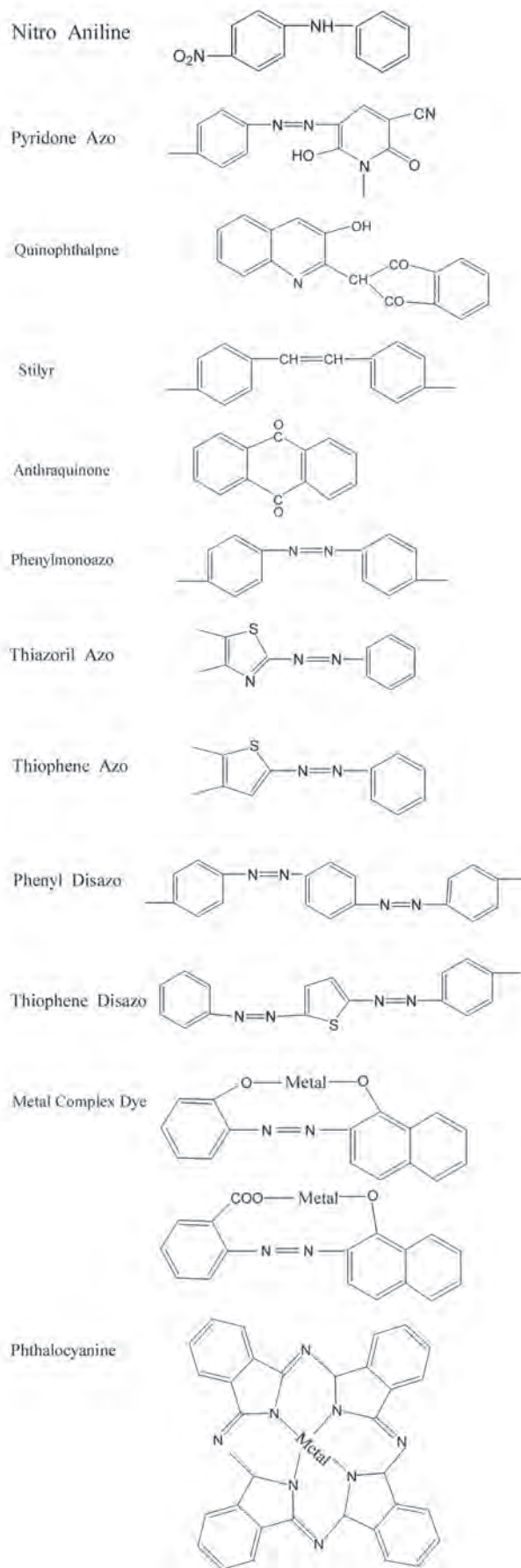


図 3.4 代表的な染料の化学構造式

3.2.4.3 ヘテロアゾ染料の開発⁴⁾

染料研究者の大きな目標として、色相が鮮明で、堅牢性が高く、着色力が高く、かつ他社に無い革新的な新規染料の開発が挙げられる。当然、日本メーカーのみならず、欧州メーカーの研究も活発で、Bayer 社による、染料構造中へのユニークなシアノ基の導入法による、2, 6-ジシアノフェニルアゾ染料や、ベンゼン環に替わるヘテロ環 (ICI 社によるチオフェン環、BASF 社によるピリジン環など) を活用した染料など、上記の目標に関して画期的なものが開発された。

具体例の一部を図 3.5 ~ 図 3.7 に示す。

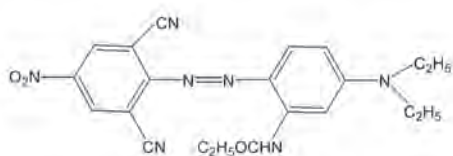


図 3.5 2, 6-ジシアノフェニルアゾ染料の例

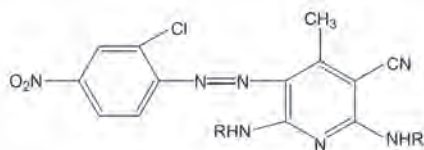


図 3.6 ピリジンアゾ染料の例

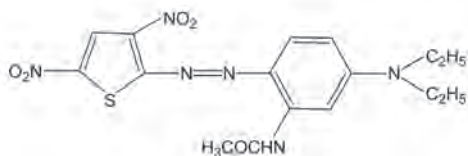


図 3.7 チオフェンアゾ染料の例

国内染料メーカーで開発されたヘテロアゾ染料の中で特筆に値するものは、アミノジシアノイミダゾール由来のモノアゾ染料及びフェニルアゾアミノシアノチオフェン由来のジスアゾ染料が挙げられる。

アミノジシアノイミダゾールは、青酸を原料とするジアミノマレオニトリルから製造されるが、元々農薬メーカーが農薬の中間体として見出した。これをアゾ染料のジアゾ成分として検討したところ、鮮明な色相で高堅牢性の赤系アゾ染料が得られた。これまでも染

料の中間体について農薬としての適性を評価することが半ばルーチン化していたが、この場合は逆の動きで、大きな成果が得られた。ある種のシナジー効果といえる。

また、容易に入手できる原料であるマロンニトリルとジチアンジオールから、緩やかな条件下、一段の反応でアミノシアノチオフェンが得られる。これをカップリング成分として利用し、生成したフェニルアゾアミノシアノチオフェンを第二ジアゾ成分として用いることにより、新規なジスアゾネービー染料が得られた。この染料は着色力が高く、ネービー染料としてのみならず、ブラック染料の配合成分として大変優れている。

また、蛍光増白剤の中間体を利用したヒドロキシナフタルイミドをカップリング成分とする赤色系アゾ染料も、鮮明な色相で高堅牢性である。

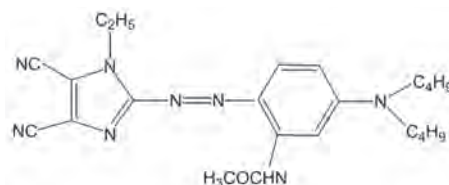


図 3.8 ジシアノイミダゾールアゾ染料の例

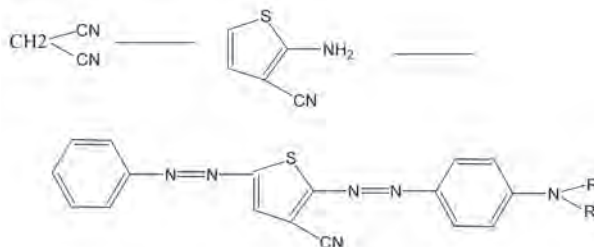


図 3.9 マロンニトリルからアミノシアノチオフェンを合成し、これを用いたジスアゾ染料の例

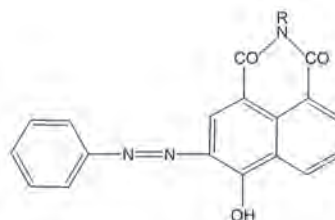


図 3.10 ヒドロキシナフタルイミドアゾ染料の例

3.2.5 微分散技術の開発⁵⁾

3.2.5.1 ビーズミル、非ビーズミル、ビーズの種類

分散染料は、水などの溶剤中で反応させて、粒子として析出させたり、有機溶剤に溶解した状態に貧溶剤を加えて析出させたりした後、フィルタープレスや真空ろ過機などの、ろ過機を用いて取り出す。この状態では、径が数百ミクロンの粗大粒子であり、このままでは染色に供することは出来ず、この粗大粒子を分散剤と共にミリングして、0.5 ミクロン程度に微粒化する必要がある。

一般に商品としての分散染料は、染料原体と分散剤との混合物である。

ミリングの方法としては、径が数ミリのビーズを攪拌して、ビーズ間のシアー力を利用する方法が一般的である。

ミリングの効率を上げるため、最近では径が0.1mmのビーズも検討されている。同じく、効率を上げる為にビーズの攪拌方法に多くの改良がなされている。また、ビーズの種類としては、ガラスが最も利用されているが、珪素系の砂（サンド）やジルコニア等も使われている。ビーズの形状としては、ビーズ生産の容易さから球形が最も利用されているが、分散の効率を上げる為に、非球形ビーズや、天然物で不定形のオタワサンドなども用いられている。いずれにしても、ビーズミリングの場合、ビーズの磨耗が問題であり、磨耗したビーズ成分は不純物として製品の中に混入していくことになる。

ビーズ成分の混入が好ましくない分野向けに、非ビーズ方式が開発されている。染料粗大粒子のスラリー液を、高圧ポンプから吐出させ、超硬材に激突させたり、スラリー同士を激突させたりする方法である。微粒化は可能であり、混入物もない為、特殊な分野では利用されているが、初期投資が高額な為普及はしていない。

3.2.5.2 分散剤の種類

分散剤は、水中において、染料微粒子を安定に分散させると共に、高温（浸染では130℃）において可溶化（単分子化）させるという役割を担う。

分散安定化については、染色時、室温から130℃まで加熱昇温する間、微粒子が凝集することを防ぐ必要がある。かつ、130℃で単分子状態が安定に保たれる必要がある。分散剤の構造は、染料微粒子の表面に吸着する疎水性部分と、水に親和する親水性部分とからなる。疎水性部分としては、フェニル基、ナフチル基、長鎖アルキル基などが挙げられ、親水性部分としては、

スルホン酸基、カルボン酸基あるいはポリエチレングリコール基などが挙げられる。分散剤は染料微粒子の表面に吸着し、そのイオン反発力及び立体効果により、微粒子あるいは単分子が凝集することを妨げることにより分散安定性を確保する。

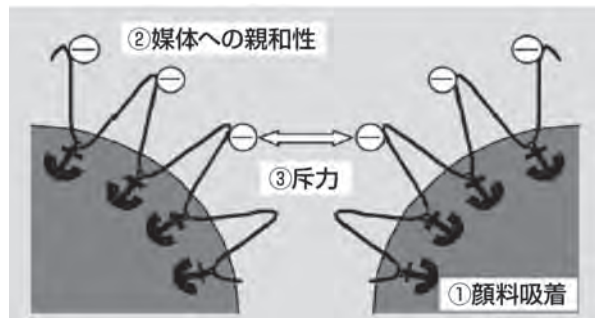


図 3.11 分散剤の働きの概念図

引用文献『東亜合成研究年報』TREND2005 第8号 16頁

イオン反発力より立体効果のほうが効果的であるため、後記するように、低分子系分散剤より高分子系分散剤が多用されるようになった。

話が若干それるが、顔料の場合には、長鎖アルキルスルホン酸塩のような単分子化合物を用いても分散機能が認められるが、染料では安定な分散は出来なかった。粒子表面の活性点（ここから凝集が始まると考えられる）を含め、表面性状の解明は未だしである。また、顔料の場合には、顔料と同構造の化合物にスルホン酸基を導入したような分散剤が検討された。これは、同構造であれば吸着性が高いであろうと言う発想に基づくものと考えられるが、効果のほうは十分とはいえなかった。

可溶化については、染料構造により違いはあるが、染料のみの時の溶解度に比べ、アニオン系分散剤は数倍、ノニオン系分散剤は～40倍、溶解度を高める。

染料の染着性は水とポリエステル繊維（油と考えるとわかりやすい）との分配平衡に支配され、可溶化力の高すぎる分散剤を用いるとポリエステル繊維に対する染着性が低下するので、分散剤の選択は非常に重要である。

アニオン系分散剤の具体例としては、ナフタレンスルホン酸塩あるいはクレゾール等のフォルムアルデヒド縮重合物が挙げられる。平均的な縮重合率は、3～5である。この場合は、分散安定の機構は主としてイオン反発力による。また、リグニンスルホン酸塩も多用される。これは、パルプ製造時の副産物の為、安価であり、濃褐色に着色しているが、分子量が数万

の高分子であるため、イオン反発力に加え立体効果も寄与し、高い分散安定性を付与する。分散剤はポリエステル繊維に染着せず、繊維表面に付着しても、染色処理後の水洗で洗い流せる為、分散剤の色については大きな問題とはならない。ただし、一部の染色法（捺染法など）では繊維を汚染することがある為、余り着色の濃い分散剤の使用は避ける必要がある。

高分子系の分散剤としては、スチレン-アクリル酸塩のような、殆ど無色の石油系合成高分子もあるが、高価なこともあり余り利用されていない。

3.2.6 液状品、顆粒状品、高濃度品の開発

分散染料の商品形態としては、粉体及び液状品がある。染料は、色の微妙な違いに応じて、少量多品種の生産を行うので、粉体供給が主であるが、大量に生産・販売される品目については、液状で供給することもある。

上記のように、染料工場では分散染料の原体（含水）と分散剤を混じり、ミリングして微粒化した後、染料の含有率を調整して、液（スラリー）状のまま商品として販売する。顧客の染色工場に、輸送する際のコストの面では、水も運ぶことになるため不利であるが、大量に使用する品目では、輸送用のタンクローリーなどから顧客工場内の貯槽に配管輸送することが出来、さらに染色機に配管輸送することが可能であり、自動秤量システムとのマッチングも併せて、包材費や労務費の削減等大きなメリットがある。

液状品の場合、貯蔵時に染料が沈降したり、輸送時にポンプ、攪拌機などによるシアールにより分散性が劣化して凝集体が発生するなど問題点も多く、分散剤の種類、量など多くの検討を要する。

一方、粉体を製造するには、該液状品を、スプレードライヤーで噴霧乾燥して微粉状にする。この微粉は、粉立ちが激しく、取り扱いの際、作業者のみならず、作業場周辺を汚染する為、ヘキサジオールのような粉立ち防止剤を添加する。

また、粉立ち防止剤を添加する代わりに、乾燥時、微粒子中の水分量をコントロールし流動床などを利用して、顆粒化する事により粉立ちを防止することも行われている。

分散剤の使用量については、当初、染料原体の2倍程度使われていたが、分散剤が改良され、分散の理論的解明が進んで最適化されたことに加え、染料原体の含有量を高くすることによるコスト削減の必要もあり、現在では、その使用量は大幅に削減された。特にブラックやネービーのような色相は、フォーマルウエ

アやユニフォームなどに大量に使用される上、濃色に染める事も多いため、染料の使用量が多く、この分野では、分散剤の添加量を減らし、染料原体の含有率を高めることはコスト削減上重要なことである。

3.2.7 新規な加工繊維・染色法の開発

3.2.7.1 ポリエステル繊維の目標はシルク

繊維として数々の優位性を持つポリエステル繊維であるが、吸湿性や風合い等改良すべき点多々あり、その目標はシルクやレーヨンである。消費者の天然繊維、とりわけシルクに対する憧れにも似た志向は大変強いものである。このようなシルクに対する消費者の思いをかなえる為、ポリエステル繊維メーカーは、様々な加工を検討している。

具体的には、極細糸、異形断面糸、異収縮混織糸などの特殊糸あるいは通常糸のアルカリ減量加工が挙げられる。

ポリエステル繊維の太さは通常、数デシテックス（繊維10000mの重量が1gの時、この繊維の太さを1デシテックスという）であるが、極細繊維の場合、1デシテックス以下である。このように繊維の径が細くなることにより、繊維の表面積が大きくなる為、繊維表面での反射光が増加して染色物の視感濃度が低下する②昇華堅牢性、耐光堅牢性あるいは耐湿潤性（洗濯する際他の洗濯物とりわけ白物を汚染する）が低下する③均染性が低下するといった問題点が生ずる。このような問題点を解決する為、染料メーカー及び助剤メーカーは、繊維メーカーと協力し合って検討を行っている。このような会社間を跨いだ垂直統合的な商品開発は、日本メーカーに特徴的な活動である。染料に求められることは、染料の使用量を抑えながら繊維を濃色に染めることである。染料メーカーの対応としては、新たに高発（濃）色の染料を開発することもあるが、一方で、既存染料を見直し、複数染料を混合して対応する方法もある。1種類の染料の使用量を低くして、複数種の染料を混合して使用することで、合算した染料の使用量を、単独で使用する量よりも低く抑えながら繊維を同じ濃さに染めるという方法である。染料の染色挙動として、一般的に、染料の濃度（染浴中の）が低くなるほど染着率が高くなり、染色速度も速くなる。このため、前に記したような染料の混合が有効なものとなる。染料の多くは複数染料の混合物である。特にブラック（低濃度ではグレーとして使用される）は、基本的に、ネービーブルー+レッド+オレンジの混合物であり、各染料の染着率及び染色速度を合わせることが大変重要である。

具体的には、色相、堅牢性等勘案しつつ、各染料の染着率及び染色速度の濃度依存性を調べ、混合比率を決めるといふ膨大な作業を要する。

ちなみにアルカリ減量加工は、ポリエステルを苛性ソーダ水溶液中、熱処理することにより、布（厳密には織った糸）の表面を加水分解し、15～30%溶解・減量する。ポリエチレンテレフタレート（PET）を元のテレフタル酸とエチレングリコールに分解することである。こうすることにより、繊維が細くなり、曲がりやすくなって、風合いがソフトになり、シルクの風合いに近づく。染料としての対応は、上記極細繊維の場合と同様である。

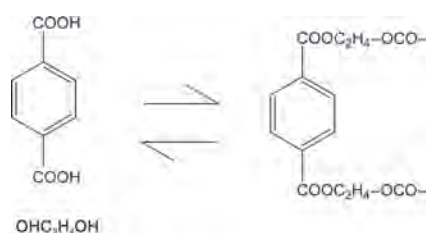


図 3.12 ポリエチレンテレフタレートの縮重合および加水分解

3.2.7.2 アルカリ防染・抜染

染色法には大別して、浸染法と捺染法がある。浸染法とは、染料を分散させた大量の水中、130℃（加圧下）に加熱して、糸あるいは布を染色する方法である。文様の染色は出来ず、単色ベタ染めである。

捺染法とは、染料と糊（アルギン酸やポリビニルアルコールなどが用いられる）とを少量の水でペースト化しこれを、文様に合わせた型紙を用いて布上に付着させ、大気圧下、水蒸気（飽和あるいは不飽和）を用いて、あるいは乾熱で～230℃に加熱して染色する方法である。

この捺染法の中の特殊な染色法として防染・抜染法がある。防染とは、染めたくない部分に、染料の染着を防止する助剤を付着させておいて、その部分の染色を防止する方法である。抜染とは、染色された布の一部に、染料を脱色あるいは脱着する為の助剤を付着させて、その部分の染料を分解・脱着して、白抜きする方法である。

主な方法は、アゾ系染料について、錫塩を用いてアゾ基を還元して、染料を分解し、染色を防止したり、白抜きしたりする。しかし、錫は重金属でもあり、廃水処理等考えると、出来れば使いたくない助剤である。

そのような考えから、染料の親水性を大幅に高めて、ポリエステル繊維に対する親和性を低下させて染色できなくする、あるいは脱色する方法が開発された。その具体的なもののひとつは、アルカリを用い、染料構造中に、カルボン酸エステル基あるいは水酸基（アルコール性、フェノール性）を導入して、加水分解してカルボン酸塩にしたり、アルコラートやフェノレートにするものである。

3.2.7.3 自動車内装用超耐光性染料の開発⁶⁾

自動車の高級化・個性化に伴い、座席シートやドアトリムなどの内装材の繊維化が急速に進展し、材料もナイロンからポリエステルに転換が進んだ。自動車の内装の場合、日光に長時間曝されることが多いため、通常の繊維用分散染料に比べ一段と高レベルの耐光性が要求された。

特にアゾ染料の構造と耐光性との関連について検討し、アゾ基のオルソ位に嵩高い置換基を導入したり、カップリング成分のアミノ基上の電子密度を下げる事が有効であることを見出した。具体的には、カルバゾール系化合物やジアリルアミノピリジン系化合物をカップリング成分として用いて、黄色系及び赤色系染料を開発した。

青色系については、アゾ系では高耐光性のものは開発できず、アントラキノン系染料を選択せざるを得なかった。前記したように、新規な分散染料の開発に当たっては、染色性（濃度、均染性等）、堅牢性（耐光、耐昇華等）等、バランスを取るよう設計してきた。そのため、開発品の中には、耐光性は著しく優れているが、染色性とリわけ濃色性に劣る為、主力商品になれなかったもの、あるいは商品化を見送られたものも数多くあった。これらの染料の染着率及び染色速度の濃度依存性を調べ、最適な混合比率を決めることによって、染色性を改良して対応することも行なわれた。

また、耐光性を改良する為、活性酸素のクエンチャー（Ni 錯体など）についても、大いに検討されたが、ポリエステル繊維に染着性の良い物は開発できず、染料製品中に導入するには至らなかった。しかし、検討結果は、CD-R、DVD-R などの分野では大いに活用されている。

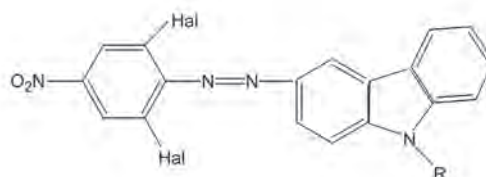


図 3.13 カルバゾールアゾ染料の例

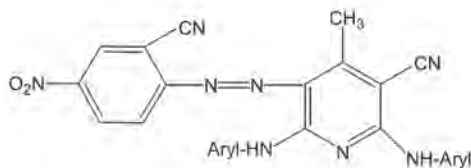


図 3.14 ジアリアルアミノアゾ染料の例

3.2.7.4 コンピューターを利用した色合わせ (Computer Color Matching CCM)

染料の基本は言うまでもなく色である。色の管理については、先ず生産段階でのロット管理がある。不純物による色ブレであったり、反応条件でコントロールしきれない色味調整である。例えば、ジアミノジヒドロキシアントラキノンのメチル化などでは、所定の色味になるようにメチル化の程度をコントロールする。しかし、メチル化が不足すると赤味青色に、メチル化が過ぎると緑味青色になり、いずれも不合格になる。現場でのメチル化程度の再現は難しく、赤味のロットと緑味のロットを適当な比率で混合して所定の色味にする(合格させる)ような管理が行われてきた。また、黒色については、染料メーカーの段階で、ネービー+レッド+オレンジの混合物が商品化され、色味が管理されている。このような色味の調整については、専門家(例えば、品証担当者)が目で見て、規格化された色標などを参考に判断をしていたが、コンピューターや測色機器の性能向上に伴って、機械化されるようになり、省力化・時間短縮が可能となった。また、商品としての色味の調整は染色工場で行われており、ここにも同様のシステムが導入され作業の合理化に有効であった。

3.2.7.5 インクジェット捺染

多くの繊維用染料開発技術が、エレクトロニクス分野に応用されているが、逆に、エレクトロニクス分野の技術が、繊維染色に応用されようとしている。オフィスユースあるいはホームユースとして商品化に成功したオンデマンド型インクジェットプリンターを繊維の捺染に応用しようと検討が行われている。従来の捺染では染め柄に対応した版が多数必要であり、版を作るための時間とコストが大きなものである。また捺染糊(染料とバインダー)が、布の全面積分必要であり、かつ捺染糊の保存が難しい為、染料の利用率は低いものである。このような点を合理化するにはインク

ジェット捺染は最適な手法である。なんとすればコンピュータから直接描画するので版が不要になり、染料も必要となる所に必要な量だけ(オンデマンド)あれば良いからである。

酸性染料などを用いてシルク布を捺染する方法については、材料とりわけ染料として、オフィスユースあるいはホームユースプリンター用の染料(基本的には酸性染料)が転用できたので、小スケールながら一度は工業化されたが、本格生産には至らなかった。描画速度が遅いことに加え、柄のエッジ部におけるシャープさなどの品質面で現行法の基準をクリア出来なかったことが原因と考えられる。一方、分散染料を用いてポリエステル布を捺染する方法については、実験室レベルで、かなりの検討が行われたが工業化には至っていない。24時間、無人運転が可能であるとはいえ、ある程度の生産量(染色面積)を確保する為には、ノズルの高集積化が必要であり、ピエゾジェット方式には限界がある。バブルジェット方式であれば高集積化は容易であるが、染料中の不純物の影響で、安定した吐出が得られなかった。また国内の染色加工会社にインクジェット捺染機に高額投資をするだけの体力が残っていなかったことも一因と思われる。

3.2.7.6 転写捺染

上記したように、従来の捺染には種々問題点が多いが、改良法の一つとして、転写捺染法が開発された。これは、基材(例えば紙)の上に、インク化した分散染料を印刷(通常の印刷法その他、インクジェットによるものも含めて)して転写紙を作り、この転写紙をポリエステル布と接触させ、熱を加えて染料をポリエステル布に移行させるものである。転写紙の保存が出来るため生産調整が容易である。本方法によれば、染料の利用率が高いことと共に、染色あるいは後処理に使用する水の量が少なくて済むことが最大のメリットである。しかし、染料の移行が、昇華による為、使用できる染料が少ない上、本質的に昇華堅牢性が劣り、伸び悩んでいる。

しかし、この発想が今日の昇華転写プリンター開発のきっかけとなっている。

3.2.8 環境対応生産法の開発

3.2.8.1 NonMercury(非水銀)法

アントラキノ系染料は、アゾ系染料に比べ、着色力は劣るが鮮明な色相、均染性及び堅牢性(特に耐光性)に優れており、分散染料においては、CI DisperseRed60、CI DisperseBlue56、73等重要な染

料が多数ある他、酸性染料、反応性染料、建て染め染料さらには顔料の中間体としても大変重要である。

これらの染料の構造的特徴は、 α 位（1位）にアミノ基を有することである。Bayerでは、1905年から、アントラキノン、水銀触媒（ HgSO_4 ）を用いてスルホン化する事により、 α 位にスルホン基を導入し、これをクロル基やアミノ基に置換し、更に種々の反応を経て、各種染料に導いていた。ちなみに、水銀触媒を用いないと、 β 位（2位）がスルホン化される。日本メーカーもこれにならって水銀触媒法で生産をしていたが、有明海あるいは阿賀野川における水銀含有廃水による公害問題に対応する為、水銀触媒を用いない製造法の確立が必須となり、昭和40年代の末から、三菱化学(株)、住友化学(株)及び三井化学(株)の各社がニトロ化法の工業化について取り組んだ⁷⁾。

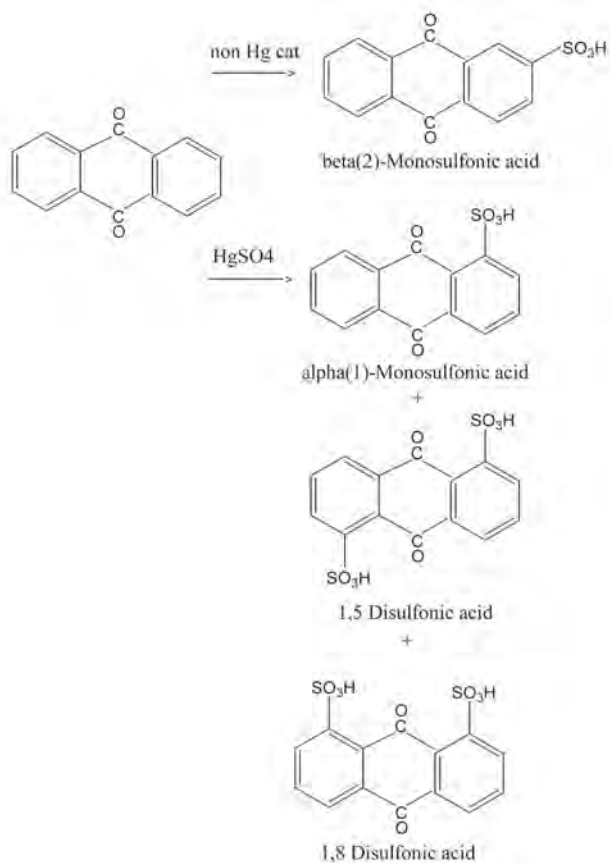


図 3.15 アントラキノン系染料中間体の製造法 (スルホン化)

スルホン化法においては、異性体の水に対する溶解性の差が大きい為、分離・精製は容易であり、生成物も安全なものであった。ニトロ化法において問題となったのは、異性体の分離・精製が難しいこと及びプロセスの爆発安全性確保であった。ニトロ化剤については、濃硝酸を用いるか、あるいは混酸（濃硫酸と濃

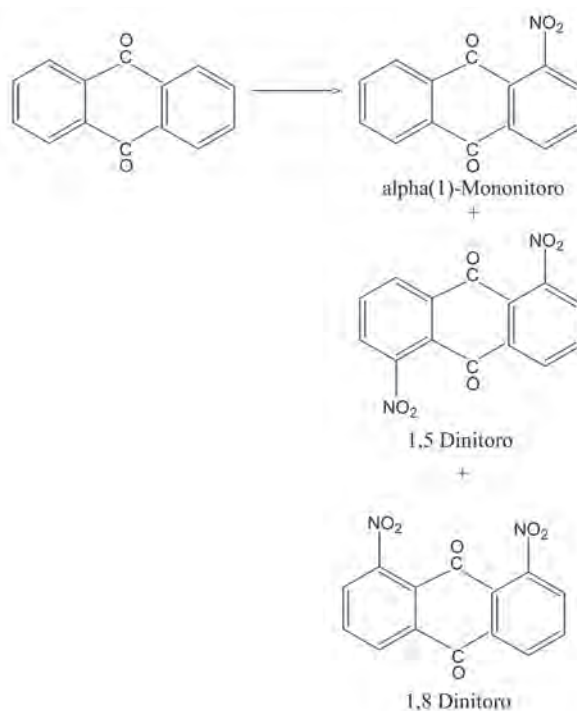


図 3.16 アントラキノン系染料中間体の製造法 (ニトロ化)

硝酸の混合物)を用いるか検討された。プロセス合理性の点では、濃硝酸が有利であるが、爆発安全性（弾道臼砲テストによる）の面から混酸が用いられることとなった。混酸によりモノニトロ化を行うと、主成分である1-モノニトロ体の他、2-モノニトロ体、1,5（及び1,8）ジニトロ体を含んだ混合ニトロ化物が生成するが、分離が大変難しかった。住友化学(株)では、混合物を水酸化ナトリウムを用いて還元してアミノ体とし、高温で真空精留することにより、高純度の1-アミノ体を得る方法を工業化した。1-アミノアントラキノンの融点は 250°C 、沸点は 300°C 且つ 300°C 以上では劣化するという厳しい条件のもと、実験室レベルでも難しい製造法を、1,000トン/年で工業化することは至難のことであったと思われる。一方、三井化学(株)では、混合物を亜硫酸ナトリウムと処理して、まず2-モノニトロ体を除去し、次いでアルカリ性下、接触水添あるいは亜二チオン酸を用いて、ニトロ基をアミノ基に、キノン系をハイドロキノン系に還元し水に溶解させる。次いで、空気を吹き込んで、ハイドロキノンをキノンに酸化し、溶解度の小さなジアミノ体を分離し、さらに空気を吹き込んで目的の1-アミノ体を得る。各成分の微妙な溶解度差を利用した実に複雑な精製法である。この技術もまた、実験室レベルでも難しいことを工業化することは至難であったと思われる。一般的に、欧米のメーカーでは、管理職とりわけ

ドクターの権限が強く、スタッフや現場の作業者はマニュアル通りに動くことが義務付けられていると言われているが、日本では、生産現場の従業員や工場技術者達が、指示されたことを実行するだけでなく、自らの創意工夫を生かして現業化するといったように彼らのレベルの高さを物語っている。

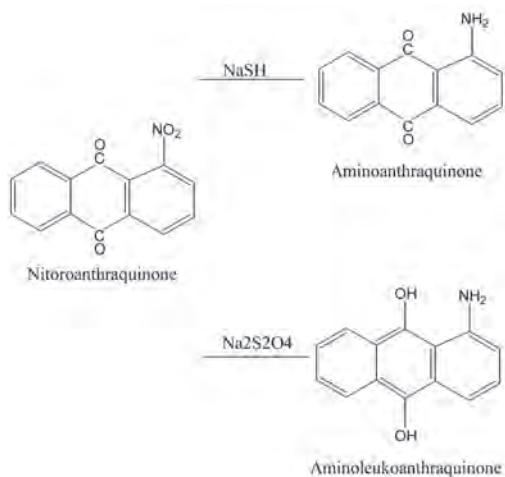


図 3.17 1-アミノアントラキノンの製造法
(上段は住友化学(株)の、下段は三井化学(株)の製造法)

一方、三菱化学(株)では、ジニトロ化物の製造検討が行われた⁸⁾。モノニトロ化より厳しい条件でニトロ化すると、1, 5 及び 1, 8 ジニトロ体が生成し、これらを分離することは至難であったが、反応温度、晶析条件等詳細に検討を行い、高純度の 1, 5-ジニトロ体を得ることができた。これらの技術を用いて、昭和 55 年頃から、本格的な生産を開始し、順調に生産が行われた。

ジニトロ化物は、その後、メタノール中でメトキシ基に置換してジメトキシ化物とし、更に数工程を経て、青色染料となる。このメトキシ化工程において、副反応としてニトロ基の還元反応が起こる。これを防ぐ為、爆発範囲を逃れながら、酸化性雰囲気を維持する反応条件を見出して、難問を解決した。

これに対し、Bayer も、ニトロ化法の検討を行い、ニトロ化混合物を直接、蒸留精製する技術を見出し、昭和 57 年に、試運転に入ったが、昭和 58 年 3 月に、爆発事故を起こして、プラントは閉鎖され、以後開発も中止された。

前にも記したように、日本メーカーの研究・開発・製造一体となった総合的な技術力の高さを示すことが出来た。

上記したジニトロアントラキノンは、耐光性及び耐昇華性に優れた青色分散染料の中間体として用いられている。アントラキノ系染料の多くは着色力に優れたアゾ系染料に代替されたが、均染性及耐光性を特に求められる用途では、アントラキノ系染料が依然として重宝されている。

また、1-アミノアントラキノンは、顔料の中間体として広範に用いられる他、赤色分散染料、酸性染料の中間体、建て染め染料（インダンスレン染料：ちなみにインダンスレンとはインディゴとアンスラセンの合成語である。インディゴ染料は耐光性に劣るため、その改良を目的として検討された。）の中間体として用いられている。特に、インダンスレンブルー RS では、それまで 2-アミノアントラキノンを出発原料としていたが、安全性に問題があったため、1-アミノアントラキノンを出発原料とする製造法合理化が三井化学(株)において検討された⁹⁾。従来の製造法はアルカリ溶融法であったが、反応のコントロールが難しく、収率も～49%と低いものであった。これを、ジメチルスルフォキシドあるいはジメチルイミダゾリンなどの溶媒を用いることにより、収率が～72%に向上し、純度も高いものが得られた。インダンスレン染料のように古い歴史のある染料は、旧 IG（昔のドイツの巨大化学会社、第二次大戦後、Bayer、BASF、Hoechst に分割された）の製造法をそのまま踏襲しているものが多いが、当時は今日のように、優れた有機溶剤が無かったという事情もあり、科学の進歩を実感させられる。ちなみに、これらの有機溶剤は無機塩を

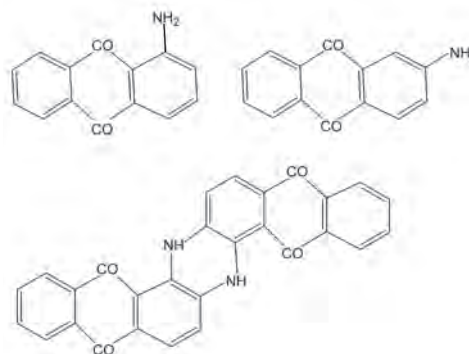


図 3.18 1-アミノアントラキノ (上段左)、
2-アミノアントラキノ (上段右)
及びインダンスレンブルー RS の構造式

溶解する力が強い為、後記する OPC の精製溶剤として、あるいは電池用導電性液体として利用されている。

インダンスレン染料を初めとして、建て染め染料の構造は、ベンゼン環（芳香族環化合物）を高度に集積したような構造であり、 π 電子が多いことから、今後、古い色素の色以外の機能を利用し、エレクトロニクス分野において、更に活用されることがあるのではと期待される。

3.2.8.2 排水処理経費の削減

製造方法の合理化については、当初は、反応時間の短縮、反応液容量の削減、収率の向上あるいは原料の削減・変更（安価品への）といった観点から、原料費の削減及び生産性の向上が主たるターゲットであった。

例えば CIDisperseBlue-291 は緑味のネービーブルーであり、紺色・黒色染料の成分として大量に生産されている。しかるに、カップリング反応の収率が著しく低く、問題であった。ジアゾ成分であるジニトロクロルアニリンは、濃硫酸中でニトロシル硫酸によりジアゾ化され、濃硫酸中では比較的安定であるが、氷水中に放出されると（即ち希硫酸中では）著しく不安定で、短時間で分解する。カップリング成分である、メトキシアセチルアミノジェチルアニリンは、強酸性中ではプロトン化されてカップリング速度が著しく遅い。このため、両者の反応（カップリング反応）は、アルカリを加え、pH 調整しながら行うが、カップリング速度が速まると共に、ジアゾの分解も早まる為、結果的に収率が著しく低くなる。温度、pH、中和剤の種類、攪拌動力、ジアゾ成分、カップリング成分の使用量比及び濃度あるいは混合の仕方等多くの検討を行って最適条件を見出し、大幅な収率向上を果たし、原料費等のコスト削減が出来た。

しかしながら、その後、廃水規制が著しく厳しくなってきたことから、原料費等と比較して廃水処理経費が馬鹿にならないという事態に至り、廃水処理経費を削減するという異なった観点から、プロセスを見直した結果、一旦確立した最適条件を見直さざるを得なくなったようなケースも出てきた。

3.2.8.3 着色排水の処理¹⁰⁾

染料廃水の処理において、最大の問題点は着色である。これは染料メーカーのみならず染色工場でも大きな問題である。例えば、染色工場の多い和歌山地区では、着色度 80（水道水で 80 倍に希釈すると着色が認められなくなるという意味）以下に規制されている。

通常、染色廃水の着色度は数百のレベルなので、 $\sim 1/10$ にしなければならないというこの規制はかなり厳しいものである。一般的な廃水処理法は、凝集沈殿及び活性汚泥処理であり、殆どの廃水処理はこれで十分である。染料廃水の場合は、染料による着色が強く、特に水溶性染料に由来する色を除去することは至難である。水溶性染料は、イオン性基を有するので、逆イオン性物質で中和・吸着することが考えられた。例えば、長鎖アルキルアミンや、アクリル系のカチオン性ポリマーなどで、スルホン酸基を有する染料を濃縮・処理するといったことが検討され効果的であった。また、活性炭で吸着処理する方法も効果的であったが、コスト的に厳しくなる為、前処理等で出来るだけ負荷を軽減してから活性炭処理することが重要である。

一方、担体に固定化された微生物による分解も検討されており、アゾ系染料については有効であることが確認されて一部実用化されているが、アントラキノン系染料については、十分に分解できる微生物が未だ見出されていない。オゾンや次亜塩素酸塩により酸化分解する方法も一部実用化されているが、完全ではない上、コスト的には厳しい方法である。

3.2.8.4 ジアゾニウム塩の分解による火災事故の発生およびその対策

ジアゾニウム塩は基本的に不安定なものである。多くのジアゾニウム塩は、氷冷下では安定であるが、温度が上がるにつれ不安定化し分解する。しかし、一部のジアゾニウム塩は、温度が上がっても分解せず、乾燥した状態で、なんらかの衝撃を受けると、激しく分解することがある。1例を挙げると、2-アミノ-5-ニトロチアゾールは抜染用青色染料のジアゾ成分として用いられ、そのジアゾニウム塩が、生産現場で、機器に付着した状態で乾燥し、これが何らかの原因で分解・発火して工場火災の原因となった。同様の性質を持つものは他にもあるが、機器の洗浄を徹底するなどして、乾燥状態にしないことが肝要である。

ジアゾニウム塩の安定化に関しては、種々の研究成果が、感熱プリンターなどに応用されており、4.1.1 で詳記する。

3.3 木綿用反応性染料の開発

3.3.1 異種二官能型反応性染料の開発¹¹⁾

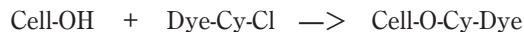
木綿用の染料としては、1884 年以来、長い間、直接性染料あるいは建て染め染料が用いられてきた。直接性と言う言葉は、木綿に対する親和性を表した言葉

であるが、理論的な説明としては未だ不十分なままである。

木綿に対し親和する力は、木綿中の水酸基に対する水素結合および Van der Waals 力であると考えられる。これを満たす染料の構造的特徴として、染料分子内の適当な位置に、水酸基、アミノ基を有し、分子長が 10Å 程度と長く、平面性が高いこと、スルホン酸の数が適当であること等が挙げられる。具体的には、ベンゼン系、ナフタレン系あるいはベンジジン系ポリアミンをジアゾ成分とするポリアゾ染料やトリアジンあるいはフォスゲンを利用したモノアゾ染料の 2 量体等が挙げられる。しかしながら、これらの染料は、色相が不鮮明である上、耐湿潤(洗濯)性が不十分である。反応性染料は、これらの欠点を改良する為開発された。その要点は、木綿の水酸基と染料とを反応性基を用いて共有結合させる事である。反応性基の代表例として、ジクロロトリアジン (DCT 1956 ICI)、モノクロロトリアジン (MCT 1957 ICI,Ciba)、ビニルスルホン (VS 1957 ヘキスト)、ジクロロキノキサリン (1961 Bayer)、トリクロロピリミジン (1960 Sandoz)、ジフルオロモノクロロピリミジン (1970 Bayer Sand)、モノフルオロトリアジン (MFT 1978 チバガイギー)、フォスホン酸 (1978 ICI) などが挙げられる。いずれもヨーロッパメーカーの発明であり、日本メーカーの一部はその技術を導入した。これらの反応性基の浸染における、およその反応温度は、DCT が 40℃、MCT が 80℃、VS が 60℃であり、至適温度の中は狭いものである。このため、染色結果の温度依存性は大きいものとなる。また、フォスホン酸を反応性基とする場合は、染色時の pH が 5 ~ 6.5 であり、他の反応性基の場合は pH 8 ~ 10 である。さらに反応性染料における基本的な課題は、木綿に対する親和性と反応性基の反応性とのバランス及び加水分解した未染色反応染料の木綿からの離脱 (洗浄) 性である。染色は、基本的には水系で行われるので、上記の反応性基は、木綿の水酸基と反応すると同時に、競争的に水による加水分解を受ける。染料は、木綿と共有結合するために、木綿の水酸基の近傍に存在することが必要となる。

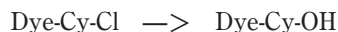
一方、反応基が木綿の水酸基と反応せず、加水分解してしまった染料は、染色処理後、木綿から洗い流される必要がある。この為、反応性染料の利用率は、一般的に余り高いとはいえず (概略 ~ 50%)、また、高親和性でありながら容易に洗浄除去されなければならないという二律背反する要求を満たさなければならない。

木綿と染料との反応



Cell: 木綿 Dye: 染料 Cy: 反応基 (トリアジニル)

染料の加水分解



これらの問題点に対応する為、1 個の染料分子中に異なる種類の 2 個の反応基 (VS + MCT) を導入した異種二官能型反応性染料が開発、販売された。(1980 住友化学)

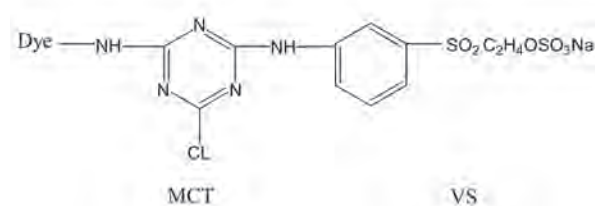


図 3.19 異種二官能型反応性染料の構造式の一例

歴史的に見れば、1959 に ICI、1961 にヘキストが、それぞれ対応する特許を出しているが事業化はされなかった。その理由は定かではないが、高価な反応基を 2 個も導入することでコストアップになると考えられ、それをカバーできるだけの性能を見出せなかった為ではないかと推測する。あるいは、当時は、反応性染料の拡大時期にあり、ビジネス上は既存の染料で十分であったというような時代的背景もあったかと思われる。

それから 20 年後、このアイデアに着目した住友化学(株)では、反応基の導入位置あるいは染料母体とのマッチングなどの検討により、前記した問題点を克服するとともに、木綿との反応性が温度などの染色条件の変動に左右されにくいという、これまでの反応性染料には見られなかった性能を発現させた。この性能を、易染色性というキャッチフレーズで、染色の再現性を強く求めていた顧客を中心に展開するという販売戦略などにより、事業化に成功した。この染料は、反応温度が 50 ~ 80℃ と幅広いことで、染色の温度依存性が小さく、染料利用率が向上し、かつ未染色 (反応) 染料の洗浄除去が容易である等非常に優れた染料である。

異種二官能型反応性染料は、住友化学(株)における事業化成功を受け、国内メーカーはもとより、欧州メーカーも追隨して開発を行い、また、韓国や東南アジア

各国の染料メーカーがコピー商品を販売するほどのヒット商品となり、日本の繊維用染料開発の歴史の中でも特筆するに値する染料となったのである。このコピー商品については、知的財産権に関して、法律的に粛々と対応されることが当然視されておらず、日本メーカーがともすれば泣き寝入りすることの多かった国において勝訴したということも合わせて特筆に値する。

3.3.2 ポリエステル／木綿混紡・混織繊維の1浴染色¹²⁾

ポリエステル繊維は、物性的に優れた繊維であるが、疎水性が高く、吸湿性等の点では劣る。この欠点をカバーする為、木綿との混紡・混織繊維が用いられている。これを染めるのに、2種族の染料を用い、2回染色することが主流であるが、1種族の染料で染色する方法が開発されている。前者の場合、具体的には、先ず分散染料でポリエステル繊維を染色し、次いで反応性染料で木綿を染色するといった方法である。反応性染料の代わりに、直接性染料、建て染め染料、硫化染料などが用いられる事もある。この方法では、操作が煩雑になる、時間がかかる、コストがかかる、相手の繊維を汚染するといった問題点があり、1種族の染料で染色する方法が望まれ、開発されている。ひとつの方法は、有機溶剤（ポリアルキレングリコール、ポリグリコールエーテル等）の力を利用して、分子量の大きな分散染料により、木綿も染色してしまう方法である。色相、耐油性に若干の問題がある。別の方法として、モノフルオロトリアジン基を分散染料構造中に導入した染料を用いる方法であり、木綿を膨潤させる為ポリオキシエチレンアルキルエーテル等を併用すると染料の固着率が向上する。非常に優れたアイデアであるが、染料の価格が相当程度高くなるといった問題があり、実用化には至っていない。また、日本化薬は、MCTの活性（反応性）塩素をニコチン酸に置き換えることで、中性域（pH4～5）でも木綿を染色できる染料を開発し、アセテート／レーヨンの1浴染色が可能となり高い評価を得た。

ポリエステル／木綿混紡・混織繊維の他、ポリエステル／ウール、ポリエステル／アクリル、ポリエステル／カチオン染料可染ポリエステルのような混紡・混織繊維もあり、それぞれに対応した染料・染色法が開発されている。

3.4 PAN（ポリアクリロニトリル略称アクリル）繊維用カチオン染料の開発

前にも記したように、最初の合成染料は、1856年に開発されたモーブであり、これは塩基性染料であった。このように塩基性染料は最も古い合成染料であるが、全般的に、耐光性が劣る為、繊維用ではなく、紙用等に主として用いられていた。しかし、色相が著しく鮮明である為（特に、黄色、赤色は蛍光を有する染料が多い）、耐光性の改良が図られた。その結果、耐光性にすぐれた染料が開発され、アクリル繊維用に用いられるようになった。これを特にカチオン染料と呼んでいる。

昭和32年にアクリル繊維が国産化され、好調な需要に支えられてカチオン染料の需要も急増したが、当初は、大部分を輸入に頼っていた。その後、国内染料メーカーが続々と製造を始めたが、欧州染料メーカーの特許網が張り巡らされていた為、独自に開発されたものは僅かであった。カチオン染料の構造的特徴は、染料分子内に、カチオン性基（4級アンモニウム塩基とも称する。化学構造式としてはN⁺で表す）を有することであり、アクリル繊維の重合触媒あるいは共重合成分に含まれるスルホン酸基とイオン性結合する事により染着する。カチオン性基は、染料分子内のN（アミノ基やイミノ基）を4級化剤（Nアルキル化剤）と反応させて形成する。

4級化剤としては、アルキル硫酸エステルが主として用いられている。

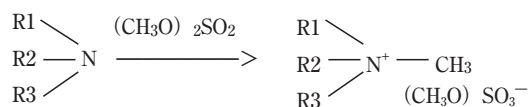


図 3.20 ジメチル硫酸エステルによるN 4級化反応の例（CH₃O）SO₃⁻が対イオン

保土ヶ谷化学工業(株)が、4級化剤としてアクリルアミドを用いる方法を見出し、欧州メーカーの特許網を抜けることが出来、国内で圧倒的シェアを得た。また、山田化学(株)は、アルキレンオキシサイドによる4級化に成功した。その後、アクリル単独の繊維から、木綿や羊毛との混紡・混織繊維が増加して、この混紡繊維を1回で染色できる染料が、日本化薬(株)から発売された。この染料の特徴は、アニオン性界面活性剤を利用した分散型カチオン染料である。また、テレフタル酸の

一部を、スルホン化テレフタル酸あるいはトリメリット酸に置き換えたカチオン可染型ポリエステル繊維が開発され、これに対応できるカチオン染料も開発された。

また、対イオンをメチル硫酸や塩素から有機酸に変えることで、水溶性を向上させ、液状品を作ることも可能となった。

3.5 インジゴ染料¹³⁾

インジゴは木綿用の染料として大変ユニークな染料である。所謂ジーンズに用いられているが、元々はインドで栽培されていた天然染料であった。日本でも、阿波の藍として江戸時代を通じて利用されてきた。藍で染めた衣類を着ていると虫除けになるとも言われ、色 + a 機能を有している点、興味深いものがある。1897年、BASFにより工業生産が始まり、天然物は駆逐された。BASFの独壇場の中、日本では三井化学(株)が独自技術で、1935年に工業化した。BASFは当初ナフタレン由来のアンスラニル酸を出発原料としていたが、その後アニリン/青酸 + HCHO によるフェニルグリシン法に変更した。三井化学(株)はアニリン/モノクロル酢酸によるフェニルグリシン法であった。どちらの方法も、ソーダアミドを用いて溶解するが、ソーダアミドが高価であり、この回収がコスト引き下げの鍵であった。ジーンズに対する根強い需要もあり、順調に生産量が拡大し、中国に輸出もされていたが、ソーダアミドが安価に生産されている中国で大量に生産されるようになり、さらに円高騰も追い打ちとなって、コスト面で対抗できなくなり、1997年に生産を停止した。

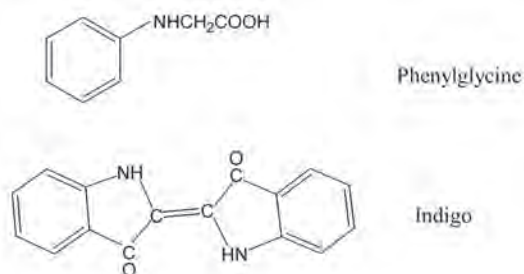


図 3.21 フェニルグリシン及びインジゴの化学構造式

インジゴに限らず、殆どの染料生産は、今や中国、インド、インドネシアに移り、国内で生産されている染料は、衣料用では住友化学(株)の反応性染料などごく一部を残すのみとなっており、さらにはエレクトロニ

クス分野向け色素の生産も海外に移る傾向にある。研究・開発の分野は当分国内に残るものと思われるが、試作等の設備がなくなると研究・開発にも悪影響が出るものと憂慮せざるをえない。

3.6 蛍光増白剤

蛍光増白の原理は、基質の黄ばみ(汚れ)を青色の発光でキャンセルすることである。黄ばみとは、汚れ物質により 360 ~ 450nm に吸収があるということである。蛍光増白剤は、紫外線を吸収し、黄ばみと同じ波長域に青色の蛍光を発光する物質である。蛍光増白剤を染色させ、その発光によって、黄ばみで吸収された光を補って、実質的に吸収(黄ばみ)が無いように見せること(補色)が可能となる。青色蛍光を発する化合物として、初めてクマリン系化合物が見出されたが、堅牢性やコスト面で実用化にはいたらなかった。

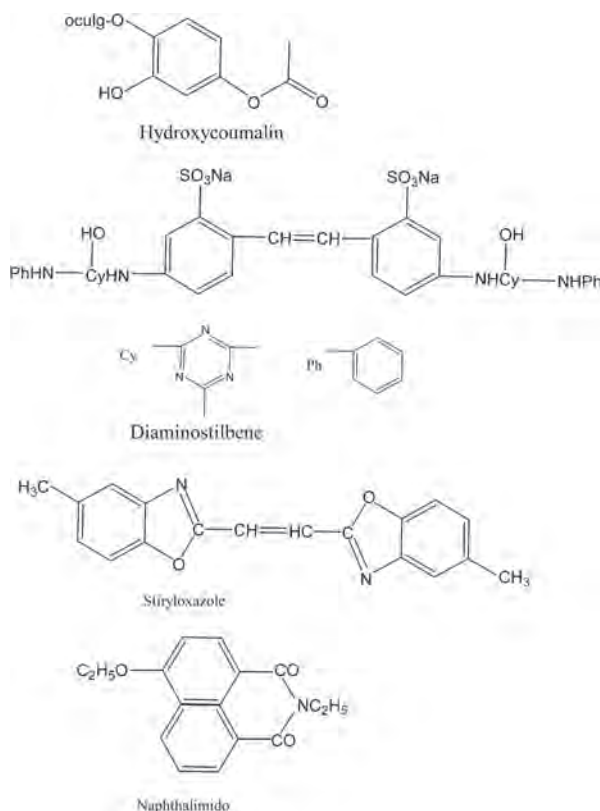


図 3.22 代表的な蛍光増白剤の化学構造式

その後、ジアミノスチルベンジルスルホン酸系化合物が適している事が見出され(1935 ICI) 木綿用、紙用に大量に生産されている。ポリエステル繊維用としては、スチリルオキサゾール系化合物が発明され(1936 Ciba)、圧倒的なシェアを獲得した。これ

に対し、東京工業大学、笠井教授がアルコキシナフタルイミド系化合物を見出し、三菱化学㈱及び日本化学㈱で実用化し、Cibaに対抗した。この化合物は、後に、ヒドロキシナフタルイミドの形で、ポリエステル繊維用アゾ染料、あるいは有機光半導体（OPC）の電荷発生剤（アゾ系 CGM）のカップリング成分としても活用あるいは検討されている。

3.7 樹脂（プラスチック）着色用染料の開発

樹脂の種類は数多く、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）などのポリオレフィン（PO）、ポリスチレン（PS）、アクリロニトリルスチレン（AS）、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）、ポリカーボネート（PCR）、ナイロン（NR）、ポリオキシメチレン（POM）、ポリエステル（PES）、ポリイミド等々あり、その特性も広範にわたっている。その着色には、基本的には顔料が用いられている。結晶型、粒子径といった基本的特性に加え、樹脂との相溶性（馴染み）を改良する為、あるいは粒子同士が凝集することを防ぐ為、あるいは顔料粒子が核となって樹脂の結晶化が進むような事の無いように、粒子に表面処理などが行われている。

特殊なケースとして、透明性を求められることがある。例として、自動車のブレーキ灯カバーなどが挙げられる他、家電等でデザイン性を重視した場合に染料が用いられる。この場合には、分散染料の一部および油溶性染料の一部が用いられる。油溶性染料は、カラーインデックスに Solvent Dye として多数の染料が挙げられている。染料の構造としては、カルボン酸基やスルホン酸基を含まないで、長鎖アルキル基（*t*-ブチル基など）を有するものや、カルボン酸やスルホン酸の対イオンに長鎖アルキル置換アミノ基（*t*-ブチルアミノ基など）を有するものなど、いずれにしても有機性が高いことが特徴である。用途としては、有機性の高い樹脂の着色に用いられったり、トナーの他、油脂類の着色や、油性マジックインキなどに使用されている。

分散染料は、もともとポリエステル繊維を染色する為に開発されているので、有機性/無機性のバランスのとれたものが多く、有機性の著しく高い PE、PP には使えないが、PS、PES、PCR などに適したものがシリーズ化されている。

代表的なものとして、ヒドロキシエチルアミノアントラキノンが前記したブレーキ灯カバー用に使用されている。

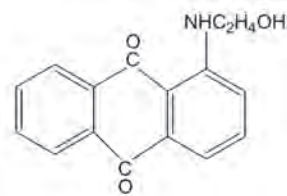


図 3.23 ヒドロキシエチルアミノアントラキノンの化学構造式

また、LED あるいは有機 EL を光源として利用する照明にあつては、紫外線のカットや照明の色調整のために色付き光源カバーが有要とされるため、今後大きな用途が見込まれる。

樹脂着色に際しては、樹脂と染料を高温（～200℃）で練り合わせるため、染料は耐昇華性に優れていることが必須であり、耐移行性（ブリード、ブルーム）にも優れていることが必要である。いささか乱暴な表現になるが、樹脂は、高分子鎖が疎（すかすか）の状態で存在しており、そこに色素あるいは各種添加剤が混合されたものである。加熱時あるいは室温下でも長期間の間には色素等が移行して樹脂表面に沁み出たり、樹脂内で色素同士が凝集して濃淡ムラが出来たりすることがある。

移行性を低くする対応策として、樹脂との相溶性を高めることや、色素をポリマーの側鎖につけることなどが検討されている。

色素の安全性はもちろん重要な要素であり、特に食品材料などの包装用には、ポリオレフィン衛生協議会の基準に合格することが必須である。

3.8 紫外線吸収剤

色素の定義として、人間の眼に視認されることを挙げたので、紫外線吸収剤を色素と呼ぶには若干躊躇するが、光が関与する重要な化合物なので、あえて取り上げることとする。

紫外線は波長に応じて3種類に分けられる。100～280nmをUVC、280～315nmをUVB、315～380nmをUVAと呼んでいる。UVCは地表には殆ど届かないので影響が無い。UVBは真皮に到達し皮膚に著しい悪影響を及ぼすが、雲やガラスで遮蔽されるため、通常の生活には影響が小さい。UVAは表皮の日焼け程度の影響であるが、雲やガラスで遮蔽されず、照射量はUVBの20～30倍あり、長時間の被曝が問題となる。紫外線吸収剤の用途としては、人間の皮膚

を守る化粧品が目立つが、主としてプラスチック(ポリマー)の耐光(紫外線)性向上が挙げられる。ポリマーとは字義通り高分子であり、物性の大きく拠るところは、大きな分子量である。従って、紫外線などによって高分子鎖が切れて、分子量が小さくなると、物性は大きく低下する。屋外に曝されたプラスチックが脆くなる原因の多くは紫外線により、高分子鎖が切れた為に起こるものである。

紫外線吸収剤の開発は、Cibaが先行し、殆ど独壇場であった。基本的な骨格としては、ヒドロキシベンゾフェノンとヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール、ジベンゾイルメタン、安息香酸エステル、サリチル酸エステルおよび桂皮酸エステルが挙げられる。

紫外線吸収剤は自らが紫外線を吸収し高分子の劣化を防ぐものである。紫外線を吸収しても、紫外線吸収剤自体が劣化し難い理由は、吸収した光エネルギーを水素結合の形で放散できるからである。

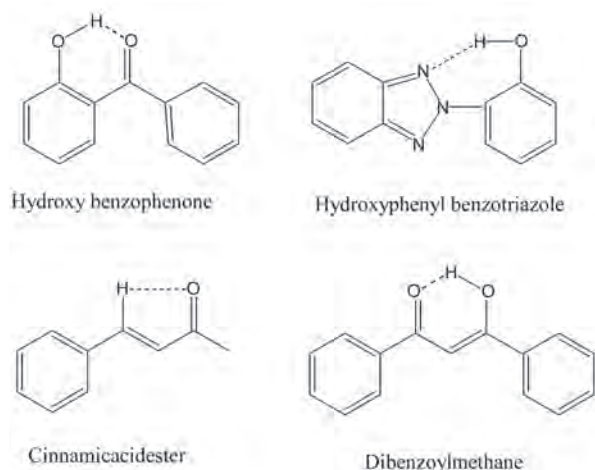


図 3.24 代表的な紫外線吸収剤の化学構造式
(点線が水素結合を表す)

また、UVAの波長から、可能な限り、380nm近辺まで吸収できることが望ましいが、これより長波長の光を吸収すると、紫外線吸収剤自体が黄色に着色して(黄色の色素になる)、添加されるプラスチック製品の色に影響するので好ましいことではない。380nm近辺の吸収曲線を如何にシャープなものにするか、置換基の影響が検討されている。

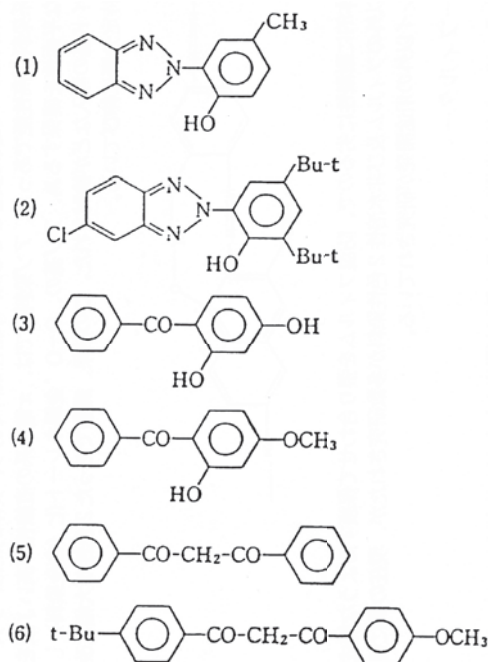
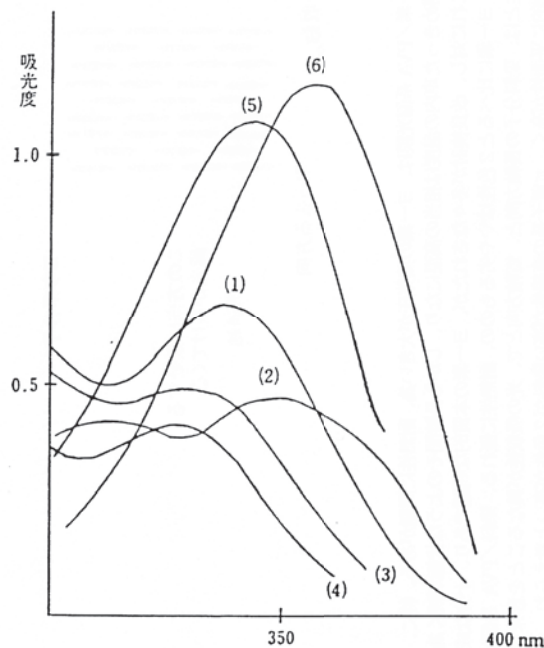


図 3.25 紫外線吸収剤の吸収スペクトル例
引用文献 岡崎:『色材』Vol 65 No 5 298~307 (1992)

ポリマー中に添加された紫外線吸収剤は、プラスチック着色剤の項目でも記したように、移行が問題となる。置換基の導入などで、高分子との相溶性を上げることに対応されているが、高分子の側鎖に紫外線吸収性基を導入する方法も検討されている。

また、化粧品に用いられる場合は、皮膚に対するアレルギー性の有無が大きな問題となり、構造との関連性が研究されている。

3.9 アルミニウム着色用染料¹⁴⁾

アルミニウムは、アルミサッシなどエクステリアの他、携帯電話、デジカメなどのポディーとして多用されている。アルミは、その表面をアルマイトと呼ばれる陽極酸化皮膜で覆われ、保護されている。自然に生成する皮膜は1nm程度と大変薄いですが、電気化学的処理（電解）により、厚みや、色（シルバー、ゴールド、アンバーあるいは黒など）を変えることができる。酸化皮膜には、直径0.01～0.05 μm の穴が、60～800個/ μm^2 開いており、これを、染料とともに封孔することで、表面を任意に着色することができる。染料としては、含金染料が用いられている。因みに、アルマイトは1931年に理化学研究所が名付けた登録商標である。

【参考文献】

- 1) 藤田・赤塚：『系統的有機定性分析』
風間書房（1974）
甲田：『有機概念図—基礎と応用—』
三共出版（1984）
黒木：『染色理論化学』 槇書店（1966）
飛田・内田：『ファインケミカルズ』 丸善（1982）
- 2) 黒木：『解説染色の化学』 槇書店（1966）
赤松：『染料と薬品』 Vol24 No10
196-200（1979）
- 3) 赤松：『染料と薬品』 Vol24 No10 201（1979）
- 4) 今堀・前田：『染料と薬品』 Vol26 No3
40-47（1981）
- 5) 川口・高橋：『表面』 Vol25 No10
601-611（1987）
玉井：『高分子加工』 Vol39 No8
390-394（1990）
- 6) 檜原：『染色工業』 Vol44 No11 523-531（'97）
- 7) 上伸：『化学史研究』 Vol 22 288-299（1995）
- 8) 伴 2010年6月私信（メール）
- 9) 2010年9月13日 瀧本が相賀、加藤、松崎らに
インタビューした結果に基づく
- 10) 松田：『染料と薬品』 Vol 40 No 11
280-298（1995）
住友化学㈱及び日本化薬㈱ホームページ
科学技術振興機構報 第507号
- 11) 安部田・尾村：『日化協』 1987 4月月報 8-15
安部田・尾村：『化学経済』 1989 5月号 49-56
2010年9月27日 瀧本が尾村にインタビューし
た結果に基づく
- 12) 清水・木村：『染料と薬品』 Vol 36
No 2 34-42（1991）
- 13) 上伸：『化学史研究』 Vol 31 207-213（2004）
三井東圧化学㈱社史 35-46（1996）
- 14) 特許公開 2008-4、208
保土谷化学工業㈱ ホームページ

4 | エレクトロニクス用色素の開発

4.1 コピー・プリンター用色素

これまで色素は人間の眼で視認される、いわゆる色があることが不可欠であったが、色に関係なく、励起電子や正孔を利用する分野として、電子写真の有機光半導体や有機 EL といった分野が出てきた。

学校、オフィスあるいは個人が書類などを複写する技術として、ガリ版や青焼きなどが多用されてきた。これらの市場は、今日では殆ど電子写真やインクジェットに代替されてしまったが、設計図面用など A2 版以上のような大判サイズの複写には青焼きが現在でも利用されている。

また、この分野では、色素の技術とともに、色素をマイクロカプセルに封じて、圧力や熱によって発色をコントロールする技術が重要なものとなっている。マイクロカプセルについては、1953 年 NCR がマイクロカプセルの技術を応用して所謂ノーカーボン紙を商品化して以来、多くの分野で利用されるようになった。詳細は、小石らの、成書¹⁾が多数出版されているので参照していただきたい。

4.1.1 青焼き

青焼きは、1920 年にドイツでジアゾ式複写機が発明され、さらに 1927 年に理化学研究所で紫紺色陽画感光紙が発明され複写の主流方式となった。1951 年 コピヤ(株) (現キヤノンファインテック(株)) が世界初の小型湿式事務用複写機を発売したが、その後、ゼロックスが電子写真 (Plain Paper Copier) を開発し、ジアゾ式を駆逐した。コピヤ(株) が事業に行き詰まってキヤノン(株) の傘下に入った経緯がこの展開を如実に物語っている。

この技術の基本は、繊維用染料の 1 種であるアゾイック染料にある。木綿に、予め、ナフトールのようなカップリング成分 (下漬け剤という) を含浸させ、これに別途ジアゾ化したジアゾ成分溶液を加え、アルカリ処理することにより、木綿上でカップリング反応を起こし、染料を析出せしめ、染色するものである。

ジアゾニウム化合物は、氷冷下では安定であるが、温度が上がると不安定になり分解する。しかしながら塩化亜鉛、芳香族スルホン酸あるいは PF₆ などを対イオンとして複塩化することで室温でも安定に存在させることが出来る。一方、このジアゾニウム

塩に紫外線 (UV) を照射すると、ジアゾニウム塩は分解してカップリング能力を失う。紙の中に、ジアゾニウム塩とカップリング成分を共存させておいて、原稿をマスクとして紫外線を照射して複写潜像を形成し、次いでアルカリ性物質で処理して現像することで複写が出来る。アルカリ性物質としては、アンモニア (液体、気体) が用いられる。原稿は透明性が必要である為、トレーシングペーパーなどが用いられる。

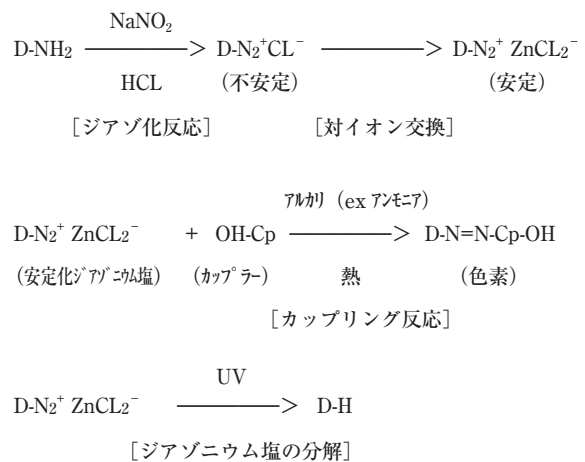


図 4.1 ジアゾニウム塩を用いる記録方式の原理

4.1.2 電子写真

4.1.2.1 有機光半導体

(OPC : Organic Photo Conductor)²⁾

1938 年、Carlson が、光導電性を利用した新しい記録方式を発明した。これは電子写真あるいはゼロックスと呼ばれ、今日、オフィス、家庭などで、複写機やプリンターあるいはファックスに幅広く応用されている。この方式は、多くの基礎技術開発に支えられているが、なかでも、感光体における技術的進展が大きなウエートを占めている。当初、無機のセレン系感光体が実用化されたが、有害性の問題や、感光波長が短いことなどから、アモルファスシリコンや、OPC に代替されていった。

記録方式の原理を、次頁に示す。暗所でコロナ放電により感光体を全面帯電した後、画像パターンに応じた露光により、電荷キャリアーが生成し、これによって露光部の表面電荷が消滅し、未露光部の電荷が残り静電潜像が形成される。この状態で潜像電荷と逆に帯

電したトナーをふりかけると、露光部分にのみこれが付着し可視像化される。これを紙に転写し、熱ロールあるいはフラッシュランプで加熱し、紙に固着させる。

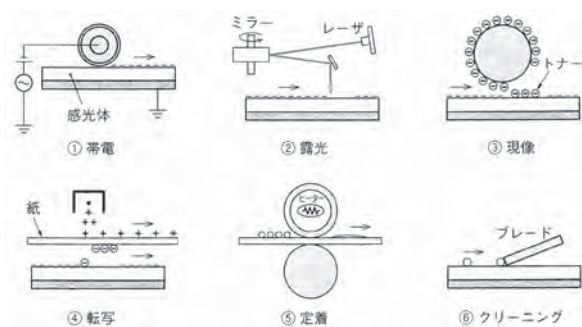


図 4.2 電子写真方式によるコピーの原理

引用文献 電子写真—プロセスとシミュレーション— 8 頁
日本画像学会 東京電機大学出版局 (2008)

OPC としては、ごく初期には、アントラセンやアントラキノンが検討されていたが、ポリビニルカルバゾールが重合触媒に用いたルイス酸により増感されることが発見されてから Kalle、Kodac、IBM などで盛んに研究され、IBM が一部の普通紙複写機に採用した。しかし、感光体の主流は、高価ではあるものの高感度、高耐久のアモルファスシリコンであり、大型、高速、大量印刷の官公庁や大企業のオフィス向けを中心に伸びて行った。一方、OPC は安価であり、形状もシート状、パイプ状など自由度が高く、低～中速度で少～中量印刷の小型・パーソナルユースを狙いにして、(株)リコーと三菱化学(株)により実用化され、本格化していった。その後、日本の複写機あるいはプリンターメーカーの参入が続き、今日では OPC が主流となっている。

感光体の中では、光吸収により、正負の電荷キャリアーが生成し、電場により分離され、感光体の中を移動する。(移動するのは正の電荷キャリアー即ちホールである) 今日の OPC では、電荷キャリアーの生成と移動の機能を別々の材料に分担させている。感光体の主たる材料は、キャリアー発生剤 (Charge Carrier Generation Material CGM) キャリヤー輸送剤 (Charge Carrier Transport Material CTM) 及びそれらのバインダー樹脂である。

CGM に必要な特性は、白色光 (400 ~ 600nm) あるいはレーザー光 (700 ~ 900nm) などの光源に対応した吸収スペクトル、キャリアー生成効率及びキャリアー輸送層への注入効率である。これらは、色素の化学構造と結晶型に依存する。理論解析やコンピュー

ター計算などにも多くの研究がなされているが、未だ、新規色素を合成し、評価しないと詳細な性能は判らないというのが実態である。

ペリレン系、アンザンスロン系、ピロロピロール系などの縮合多環系顔料は、多くの化合物が合成され評価されたが、一般的に、耐光性に優れるが感度が低い為実用化には至らなかった。

アゾ系顔料は、合成が比較的容易な上、ジアゾ成分とカップリング成分の組み合わせにより、多様な構造が可能である為、非常に多くの顔料が検討された。モノアゾ系は感度が低く実用性に乏しいが、ジスアゾ系は、感度が高く、実用化されたものが多い。トリスアゾ系もレーザープリンター用に検討されている。

塗料などに使用される顔料との違いは純度である。CGM では電気的性能に影響する不純物 (特に、ハロゲン系あるいは無機塩系) の混入を極端に嫌う為、原料、中間物および生成物の高度な精製を行っている。ジアゾニウム塩は、対イオンとして、通常 Cl^- や SO_4^{2-} を有しており、水溶性も高いが、これに替えて、 BF_4^- や PF_6^- を用いて、水溶性を低下させ、水溶液から析出させ、単離して精製する。

カップリング反応も、通常は水中で行われるが、不純物が溶解しやすい、ジメチルフォルムアミド (DMF)、ジメチルスフォキシド (DMSO) や N-メチルピロリドン (NMP) などの中で行われる。生成した顔料も、上記のような溶媒で必要に応じて、加熱したり、複数回、懸濁・洗浄するなどして精製を行う。この為、製造コストが著しく高くなる上、製造ロット間のバラツキが大きくなりやすく、しかもその分析・解析が難しい為、工程管理に細心の注意が要求される。数多くのアゾ系 CGM の中で、高感度で、感度の温度依存性が小さく、安定性に優れたものを、同様に CGM としてすぐれた性能を有するフタロシアニン系色素とともに図 4.3 に記す。

感度などの性能は、分子構造のわずかな相違 (例えば、同じ置換基でも、その置換位置など) で大きく変化する。CGM 粒子 (分子集合体あるいは結晶で、数千～数万分子の集まりと言え) 内の分子間距離の違いがキャリアーの生成効率などに大きく影響するものと考えられる。

また、アゾ系 CGM は、強い光に繰り返し曝されると帯電性が低下する、メモリー効果 (光疲労) を示すものが多い。この現象については、ナフトール AS 類をカップリング成分とするものに比べ、ヒドロキシペリノンカップリング成分とするものが優れているが理由は不明である。

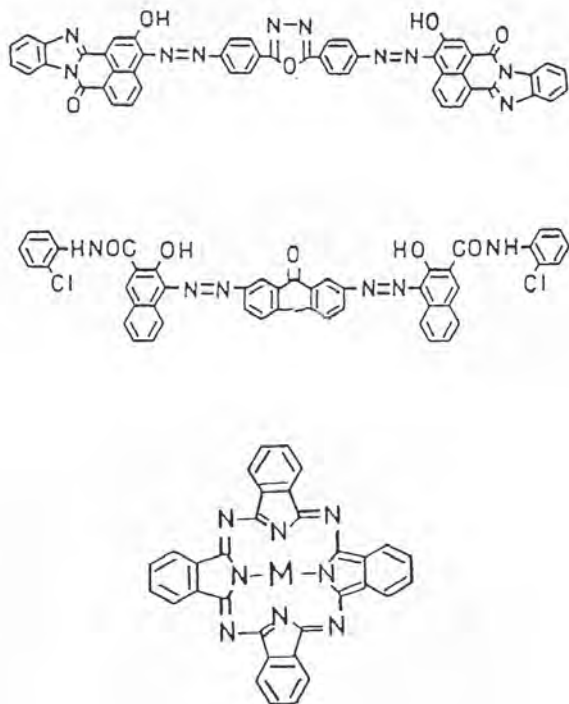


図 4.3 CGM の化学構造式

引用文献 村山：『染料と薬品』Vol 34 No6 156-165 (1989)

レーザープリンター用 CGM では 780nm あるいは 830nm のレーザー光に対する感度が必要である。トリアゾ系顔料でも可能性のあるものが見つかっているが、フタロシアニン系顔料がより適している。中心金属や結晶型について、膨大な検討がなされている。中心金属としては、Cu、VO、InCl、AlCl、Fe、TiO などが検討され、TiO が総合的に最も優れている。TiO (チタニルオキシ) フタロシアニン顔料の結晶型についても詳細な検討がなされ Y 型が好ましいことが見出され実用化されている。更に検討が進められており、より高性能なものが見出される可能性を秘めている³⁾。

フタロシアニン系化合物については、1928 年に鉄-フタロシアニンが発見されて以来、中心金属の検討が行われ、上記した化合物についても、50 年以上も前に合成され、塗料やインク用顔料として評価された。塗料やインク用顔料としては、銅-フタロシアニンの品質が圧倒的に優れていたため、他の金属が省みられることはなかった。しかし今日、全く異なる分野で、全く異なる基準で評価され、他の金属-フタロシアニン化合物が復活したと言うことは、誠に不可思議な縁であるといわざるを得ない。

レーザープリンター用としては、フタロシアニンの他、チアピリリウム、スクワリリウムあるいはアズレニウムなどの色素も検討されたが、耐久性の面で実用

化には至らなかった。

CGM はバインダー樹脂とともに微粒子化され、基材上に塗布されて Charge Carrier Generation Layer (CGL) を形成する。粒子サイズや、バインダー樹脂との相性など、膨大な検討が行われ、CGL としてトータルな性能の最適化が測られている。

CGM によって発生したホールは CGL 上に積層された CTL 内の CTM 分子間をホッピングして OPC 表面に到達し、表面のマイナス電荷を中和し、潜像を形成する。即ちホールの移動は、CGM あるいは CTM のカチオンラジカルに中性分子から電子が移動することであり、分子間の 1 電子移動即ち酸化-還元反応である。従って、イオン化ポテンシャルの小さな CTM ほど注入効率が高く、移動度も大きくなる。このため、CTM として、オキサゾール、ピラゾリン、トリフェニルメタン、アリールアミン、ヒドラゾンなどが検討され、ヒドラゾン系あるいはアリールアミン系化合物が実用化されている。これら CTM はバインダー樹脂に溶解され、固溶体の状態で用いられる。ホールの移動度は CTM 分子間距離にも依存する為 CTM を高濃度で溶解するバインダー樹脂が用いられる。実際には、紙と接触したり、ブラシでクリーニングされたりするので、機械的強度も必要であり、ポリカーボネート、ポリエステルあるいはメタクリルエステルなどが用いられているほか、特に高耐久のものとして、シロキサン樹脂も実用化されている。

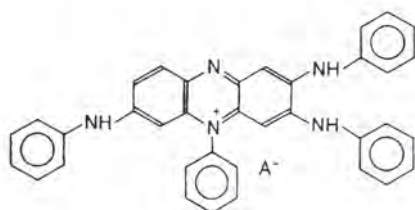
4.1.2.2 トナー⁴⁾

トナーの基本材料は、色素、帯電制御剤及びバインダー樹脂である。以前は、これらの材料を熱時混合後、微粉碎し篩い分けして生産していたが、最近では、色素、帯電制御剤及びモノマーを乳化重合などして生産している。色素としては、カーボンブラックが殆どであり、カラー用には塗料や印刷インク用に開発されたジメチルキナクリドン系や銅-フタロシアニン系顔料が用いられている。カラープリントの分野では、インクジェットや昇華転写が急速に普及した為、また、前記したように、帯電-露光-潜像形成-トナー固着という操作を各色について繰り返す必要があり、プリント時間的にも、画質的にも、マシンコスト的にも不利である為、ニーズが小さい。このためトナー用としてのカラー顔料については、あまり検討はなされていない。

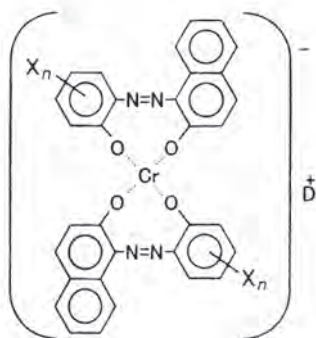
帯電制御剤は、4.1.2.1 有機光半導体の項で記した様に、潜像電荷にトナーを安定的に付着させる為に必要な添加剤である。潜像帯電には、負帯電あるいは正帯

電が用いられ（図 4.2 では負帯電の系を表す）、各々に対応して、帯電制御剤として、負帯電性制御剤と正帯電性制御剤がある。制御剤は、帯電が容易であること、経時的に安定であること、温度・湿度による変化が小さいことなどの帯電特性に優れている他、安全性に問題が無いことが求められる。黒トナー用負帯電制御剤としては、金属—アゾ染料錯体が、正帯電制御剤としては、ニグロシン染料、トリフェニルメタン系染料が用いられる。金属—アゾ染料錯体は、中心金属として Cr が多かったが、環境への配慮から Fe に変わりつつある。カラートナー用帯電制御剤としては、負はサリチル酸系金属錯体、正は 4 級アンモニウム化合物が用いられる。帯電性は π 電子共鳴系に由来し、長いほど安定であるため、必然的に制御剤自体が色を帯びる。黒用は問題ないが、カラー用は制御剤自体の着色が好ましくない為、帯電の安定化が難しく、今なお検討されている。

また、ロイコ染料／顕色剤＋消色剤の材料を工夫して、加熱などの手段で消色可能なトナーを用いて、印字し情報として利用した後、消色して、紙の再利用を容易にしようとする研究が行われているが、実用化と呼べるレベルには至っていない。



ニグロシン系色素



クロム錯体

図 4.4 帯電制御剤の例

4.1.3 インクジェット

インクジェットプリンターは、今日では家庭のみならずオフィスや工業用途にも広く使われている。

開発の当初は、先行していた電子写真の強力な牙城あるいは昇華転写の圧倒的な印字品位に対抗して市場を確立する事は至難の事と思われていた。しかし想定された多くの問題点に関して、プリンターメーカー及び種々の材料メーカーが緊密に協力して解決に当たり市場を確立することが出来た。原理的には、キャノン(株)や HP により開発されたバブルジェット方式とエプソン(株)により確立されたピエゾジェット方式があり、両方式が各々の長所を生かしつつ、しのぎを削りながら両方式とも伸びている。バブルジェット方式の特徴は、ヘッド（ノズル）の製造にフォトリソグラフィーの技術を利用し、16 本/mm という高密度のノズル集積が可能であり、量産化・コストダウンが容易な点にある。しかし、ノズル内のヒーター表面における水のキャビテーション（突沸）を利用してインクを吐出させる為、インクに使用する材料面での制約が大きいうという泣き所がある他、インクの吐出量も若干制限される。一方、ピエゾジェット方式の特徴は、機械加工の要素が多く、ヘッド（ノズル）の高集積化には不向きであるが、インク材料の制約が殆ど無く、インクの吐出量も容易に可変である。

当初、印字品位の面で、昇華転写に遠く及ばなかったが、被記録材の改良に加え、インク吐出量の微小化 (1p1) や、同色で色素濃度の濃い／薄いインクを併用するなどして、ハイライト部でも、不連続性を大幅に解消して実用レベルに達した。

最近では、インクの射弾精度も高くなり、カラーフィルターの製造や、色素以外の物質を吐出して、精密電子部品などの製造法としても研究されている。

①ノズルの目詰まり

インクジェットプリンターは、工業製品に対する印字（コンティニューアス方式による）等の分野では古くから実用化されていた。これをオンデマンド方式により、オフィスユースあるいはパーソナルユースに商品化しようとする試みがカシオ(株)によってなされたが、ノズルの目詰まりという基本的な問題点をクリアすることが出来ず失敗に終わった。この失敗は、多くのユーザーに、インクジェットは目詰まりで駄目という強烈な負のイメージを残し、その後の他社の商品化に大きな制約となった。

インクジェットは原理的に、印字時、ノズル先端がかなりの速度で往復運動し、外気に曝される。このた

め、ノズル先端において、インク中の水分が蒸発して、インク粘度が上昇する事及び染料や無機塩が析出する事により、インクの吐出が不安定になることがある。これを目詰まりと称している。水の蒸発というと、かなり緩やかなものと思われるが、実際、ノズルの往復速度は速く、風を切るイメージであるため、水の蒸発を無視する事はできない。この粘度上昇という現象と析出とが複雑に絡み合うため、目詰まり現象の解析及び対策は非常に難しいものであった。

例えば、溶解度の高い材料を用いて、析出はしないが、粘度が高くなるほうが良いか、あるいは、溶解度が低く、析出はするが、その析出物が柔らかなものであれば良いのか等々判断に悩まされることが多かった。

プリンターに施された対応策としては、使用していない時にはノズルにキャッピングする事、使用時には定期的にノズルのクリーニングを行う事などと共に使い捨て（ディスポーザブル）型の安価ノズル（ヘッド）の商品化であった。

使い捨て型のノズルに関しては、商品化においてHPが先行した。ノズルは本来詰まるものと考え、詰まったら交換すればよいというアメリカ人の逆転の発想で、バブルジェット方式のようにノズルが量産化によって大幅にコストダウンできる方式ならではの対応策である。日本人の発想では、パーマネントヘッドで、いろいろ工夫して、何としてでも目詰まりしないようにしようとするのが普通なので、好対照である。

インク溶剤としては、安全性や臭気あるいは部材に対する腐蝕などの制約から水のほか、エチレングリコール（EG）やグリセリン（GL）等しか使えず、工夫の余地に乏しい。

染料に関しては、スルホン酸基やカルボン酸基の対イオン（Na、Li、トリエタノールアミンなど）を含めて、EGやGLに対する溶解度の高いものを設計するとともに、染料の純度とりわけ無機塩の量を低減するプロセスの開発がなされた。

②無機塩の除去

インクジェットに使用される染料は、殆どは、スルホン酸基やカルボン酸基を有する水溶性染料である。その製造工程において、反応液（基本的には水系）から染料を取り出す手段として、食塩やボウ硝（塩と略）による塩析法が多用される。このため取り出された染料中には塩が多量に含まれる。繊維用の染料の場合には、このまま、あるいは更に塩を加えて使用されるが、インクジェットの場合には、上記した理由により、塩の除去が必要となる。除去の方法としては、当初、

イオン性樹脂を用いたイオンリタード法やアルコールを用いた晶析あるいはグリコールのような溶剤による染料抽出が検討されたが、生産性やコスト面で実用化は至難のことであった。これらに替わるものとして、果汁の濃縮に利用されていた逆浸透膜（RO）に着目して検討を行った結果、ボウ硝の分離は難しいものの、食塩の分離は可能であることを見出し実用化した。分子量的にはさほど大きくない染料と食塩が分離できる理由としては、染料分子が凝集してそれなりのサイズを有する為と考える。

③コゲーション

バブルジェット用染料の開発に当たって最大の難関はヒーターの焦げ付きにあった。

バブルジェットプリンターの原理は、ヒーターを急加熱することにより、インク中の水を突沸させ、その際生じる泡の力でインクを吐出させるものである。既存の染料を用いた場合には、精々1千万文字しか吐出出来なかったが、その原因は、ヒーター表面が焦げて熱がインクに伝わらなくなることであった。吐出性能と染料構造を対応検討した結果、染料を形成する各成分にスルホン酸基のような水溶性基を導入することによって、染料が熱分解してヒーター表面に析出してもその析出物が溶解し易いように設計したところ良い結果を得た。

しかしながら、このような設計指針に基づいて合成した染料で、有機物純度（HPLC分析）が99%以上あるケースでも焦げる例が散見されたため、ヒーター表面をSEM-EDXにより分析した結果、特定の無機物が認められたためこれらの除去に努め、1億文字以上の吐出が安定的に可能となり実用化できた。

前記、ノズルの目詰まりの項でも記したが、使い捨てのヘッドを商品化することで、このコゲーションに関しても、インクあるいは色素に対する性能要求が緩和され、商品トラブルを低減することが可能となった。

閑話休題、この焦げについては、コゲーション（kagation）という言葉が英語に取り入れられている。

④染料の色相

カラー画像はイエロー、マゼンタ、シアンの減色法で表示されるが、色再現範囲を拡大する為、特定の波長吸収が求められる。ブラックについては、原理的には可視領域全波長を吸収できるものが望ましいが、色以外の各種要求性能を勘案すると現実的には至難である。このため、450nm及び600nm付近に2頂の吸収を有する染料が開発された。欧米のユーザーには青

味のブラックが、日本のユーザーには緑味のブラックが好まれる傾向もあり、2頂の吸収のバランス調整で対応できた。

⑤染料の堅牢性

染料として、初期には、イエローは Color Index (CI) Direct Yellow-86,142 等が、マゼンタは CIAcid Red 35,37 等が、シアンは CIDirect Blue 86,199 が、ブラックは CIDirect Black 22,154 あるいは CIFood Black2 等が用いられた。これらの染料はいずれも 50～100 年近い昔に繊維用等に開発されたものである。マゼンタ及びブラックについては下記するような改良検討に基づく新規開発品によって置き換えられたが、イエローやシアンについてはそのまま使用されている。世の中の進歩とともに、大抵の商品はどんどん新しいものに変更されていくことを考えると、先人たちの業績に頭の下がる思いである。

普通紙（オフィスや家庭で最も汎用されている紙という意味で、電子写真（いわゆるゼロックス）のコピー用紙を指す）に於ける耐水性の改良については、アミノトリアジニル基の様な水素結合性の大きな置換基の導入あるいはナフタレン環の導入や 2 分子結合などにより分子量を大きくすることなどが検討され効果的であった。更に水溶化基をスルホン酸塩からカルボン酸アンモニウム（印字後アンモニウムが揮散して遊離のカルボン酸になることで染料の水溶性が低下する）に変更することで大きな改良がなされた。しかし、完全な耐水性については、ピエゾジェットでも、吐出安定性に問題が発生しやすく、特にバブルジェットの場合、上記の焦げの問題とあいまって染料のみでの対応は難しく、被記録材の工夫（即ち特殊コート紙）によらざるを得なかった。

また、印刷物の重要部分等をマーカーで強調する習慣があり、マーカーで擦っても跡引きしないようにすることは、マーカー液の中にアルコールアミン系化合物が配合されていて、対応することは至難であった。

この問題については、顔料系インキでも、印字直後は対応できなかった。

また、印字物が、金属様の光沢を持ち、見た目が著しく損なわれることがあった。ブロンズ化と呼んでいるが、耐水性を改良する為、ナフタレン環を多用したり、スルホン酸基を削減したため、染料分子が結晶状に凝集した為と考えている。耐水性とのバランスをとるため、その改良はなかなか難題であった。

耐光性の改良については、特にナフトールアゾ系染料の場合、アゾ基を活性酸素から守るために、アゾ基

の近傍にバルキーな置換基を導入することが有効であった。

また耐光性に加えて、色相の鮮明さもあってアンストラピリドン系マゼンタ染料も採用された。この染料の原型は旧 IG 社の羊毛用酸性染料にある。このようにして、マゼンタ染料及びブラック染料は初期のものに比べ大幅に改良されたが、イエロー染料及びシアン染料に比べまだ耐光性に劣る為、更なる改良検討が行われている。

耐酸化性ガスについては、当初は問題があまり顕在化していなかった。耐光性の評価には JIS などで促進試験法が確立されており、これに従った評価法に基づいて新規合成染料のスクリーニングを行っていた。しかし実際の系との対応が十分とれず、特に室内掲示物で大きな乖離が認められた。結局、光と言うよりは、大気中の、NO_x、SO_x、オゾンなどの酸化性ガスによる劣化であることが突き止められた。ちなみに昔のオフィスでは、コピー機の周辺で青臭い臭いがしていたが、これはコピー機から発生したオゾンによるものである。もちろん今日では対策が十分採られている。この問題に関しては、繊維用染料の分野でも耐ガス性という評価が行われている。これは、染色工場において、アゾック染色を行う際、発生する NO_x あるいはボイラー排気中に存在する NO_x、SO_x による退色に関するものであり、比較的ローカルな問題と考えられていたが、今日では、広範な大気汚染の問題となっている。それはさておき、染料の耐オゾン性と耐光性については共通する部分とそうでない部分とがあり、問題解決を複雑なものにしている。例えば、アゾ系金属錯体染料あるいは銅フタロシアニン系染料は、耐光性に優れるものの、耐オゾン性に劣る。解決策が現在も色々検討されている模様で、アゾ系については、ジアミノピリジン系化合物をカップリング成分とし、シアノピラゾール系化合物をジアゾ成分とする染料が優れており、銅-フタロシアニン系については、β位にヒドロキシルアルキルスルファモイルアルキルスルホン基を導入した染料が優れているとの報告がある⁵⁾。

金属が配位した染料においてはその金属が攻撃されるものとも考えられ、染料だけで解決するのではなく、インク添加剤や被記録材による改良も検討されている。

⑥染料の安全性

後記するように、染料の安全性（製造時触れる人及び製品として使用する人に対して）については、医薬品ほどではないが、膨大なチェックが行われている。

性能的には優れているものでも、安全性に問題があり、没になったものも多数ある。Zenecaは、 α -ナフチルアミンを中間体とする耐水性に非常に優れた染料を市販したが、該中間体は日本では使用が規制されている。中国やインドでは、規制されていなかったため、そのような国で生産されたものと思われる。後記するように、該中間体を含む染料は、EUでも規制されるようになった。

⑦顔料の採用

上記のように、耐光性、酸化性ガス耐性、耐水性などの堅牢性の改良が求められた結果、染料に代わって顔料が使用される分野が多くなってきた。とりわけ黒色に関しては、印字濃度が高く、色相において鮮明さを求められないこともあまって、染料からカーボンブラックに変更されることが多くなった。

カーボンブラックの分散に高分子系分散剤を用いた場合、インク中に存在する遊離の(即ちカーボンブラック粒子の表面に吸着していない)分散剤の影響で吐出が不安定になり易い他、印字直後には耐水性が得にくかった。これに替わる方法としてカーボンブラック粒子の表面を酸化することで、粒子表面に COO^- や O^- のようなイオン性基を導入して、その相互反発力を利用すること(3.2.5.2項参照)で、分散剤を用いずとも良好な分散性が得られ、印字直後の耐水性も良好であった。

また、顔料粒子の表面に、分散剤モノマーをグラフト重合させたり、重合性界面活性剤を用いてコーティングしたりして、遊離した状態の高分子系分散剤を排除して、水分蒸発時の粘度上昇を抑制し、吐出を安定化するような検討もなされた⁶⁾⁷⁾。カーボンブラックについては、銘柄が非常に多く、基礎的な物性値(1次粒子径、DBP吸油量など)と、印字濃度あるいは分散安定性などとの間に明確な相関は認められなかった。一方、ベンズピレンなどに代表される発がん性物質の含有量については慎重に検討した。

⑧色素固着剤

上記したように、普通紙に印字(画)する場合には、染料では耐水性など、顔料では耐擦性などまだまだ改良を要する。このため、印字時、色素の固着剤を普通紙上に吐出する方法が検討されている。固着剤の分だけノズルが必要になり、プリンターのコストが上がるため、初期には採用しがたい方法であったが、生産規模の拡大で、カバーできるようになっているようである。



図 4.5 カーボンブラック構造の概念図
引用文献 信太・加藤：『月刊ディスプレイ』
2006年10月号35頁

⑨特許について

色素を研究・開発してきた研究者にとって、特許によって、その権利を確保することは常識であったが、あくまでも他の色素メーカーをライバルとして意識したものであった。このため、出願内容は化学構造式をベースにしたものが多かった。精密機器メーカーや電気メーカーと共同研究するようになり、組成物(例えばインクなど)や被記録材(例えば紙など)などの物性、特性などを規定した特許や、当該業界においては常識と思われるような特許が出願され、時に、公告・登録に至るケースもあり、事業が制約されることが多々あった。これらの特許に対し、容易類推あるいは公知ということで異議申し立てをしても、無効審決を得ることは予想外に難しいものがあつた。常識を権利化することができれば、それは最も良い特許であるというのは、けだし名言である。

⑩大型看板

インクジェットの特徴として被記録材を大型化することが容易な点が挙げられる。屋外とりわけ道路沿いの大型看板や、屋内の垂れ幕など市場規模自体はそれほど大きくないが、インクなどの消耗品を多量に使用するの、妙味のある市場である。以前は、専門の職人などが手書きしていたが、職人がいなくなったり、低コストで描画出来る(夜間でも無人で出来る)ため急速に普及している。屋外の場合、昼間と夜の温度差が大きく、被記録材としてのフィルムは塩ビ系であることが多く、高揮発性の有機溶剤/顔料系インクが用いられる。有機溶剤については、作業者の安全や取り

扱い上の危険性もあり、水性インクも開発されたが、塩ビフィルムの表面に水性インクを受容層を設ける必要があり、コストアップとなるため、普及は進んでいない。

①他分野への応用・展開

インクジェットプリントの最大の特徴は非接触印字（画）であり、柔らかな面、あるいは曲面などにも容易に印字できる。また、インク滴の着弾精度が大幅に向上したため、カラーフィルターの製造などに適用することが検討されている。現在、カラーフィルターは、色毎に、カラーレジストを用いて、リソグラフィ法で製造されており、工程が多く、複雑である。インクジェット方式で出来るようになれば工程数が減るうえ、レジストなど材料の節約にもなり、大幅な合理化が可能となる。このような分野は有機ELなど、まだまだ多数あると考えられるので、更なる応用展開が期待されている。

4.1.4 感圧・感熱・熱転写

複写（コピー）を作る方法として、カーボン紙を紙に挟んで筆圧を掛ける方法が知られていた。この方法では、位置を合わせてカーボン紙を挟む操作が面倒なのと、カーボン紙によって手及び紙が汚れたり、2枚以上の複写には相当の筆圧が必要であったことなどから、改良が望まれていた。その方法として、ロイコ染料と酸性物質の組み合わせによる発色が利用された。ロイコ染料は、含有するラクトン環が閉環した状態では無色であるが、酸性物質と接触することにより開環して有色となる。元々は、フタレインあるいはフルオレッセインのような pH 指示薬や羊毛の染色に古くから用いられていた染料であるが、多量に用いられていたわけではなかった。そのような染料が、今日、プリンター用材料として日の目を見るに至った。歴史の妙を感じる。

【感圧方式】

マイクロカプセルの中に封じたロイコ染料を1枚目の紙の裏に塗布し、2枚目の紙の表に酸性物質（酸性白土やフェノール系化合物）を存在させ、これに、ボールペンあるいはインパクトプリンターなどにより圧力をかけて、該マイクロカプセル壁を破り、沁み出したロイコ染料と酸性物質を接触させて発色させる。また、1枚の紙上に、マイクロカプセルの中に封じたロイコ染料と、酸性物質を共存させ、同様に圧力をかけて発色させる。

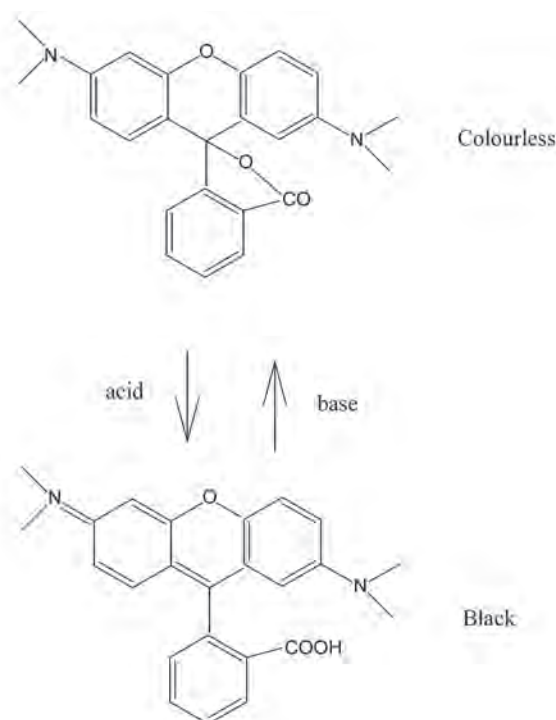


図 4.6 ロイコ染料の発色・消色の原理

【感熱方式】

インパクトプリンターは騒音の為オフィスでは敬遠され、ノンインパクトプリンターの1種であるサーマルプリンターが普及した。具備するサーマルヘッドにより熱をかけて、マイクロカプセル壁（ガラス転移点（Tg）を有する）を緩め、物質の移動を容易にする事により、酸性物質（フェノール系化合物）がカプセル内に浸透しロイコ染料と接触して発色させる。マイクロカプセル壁の Tg と、酸性物質の融点は、両者が接触することにより、影響を受けるので、調整が難しい。

本方式においては、有色状態のロイコ染料が光で劣化しやすく、記録として長期の保存には問題がある他、擦れあるいは、アルコールや可塑剤との接触あるいは、不用意な加熱などによって意図せず記録部分が消色したり、未記録部分が発色するなどの問題がある。

また、この方式では、ロイコ染料の発色能力を減ずることが出来ないため、改竄が可能という問題点がある。

そこで、着色成分としてロイコ染料の代わりに、4.1.1 青焼きの項でも説明した、安定化されたジアゾニウム塩をマイクロカプセルに封じ込め、カップリング成分（例えばフェノール類やナフトール類など）及び必要に応じてアルカリ成分を利用して熱記録する方式が実用化されている。主たる特徴としては、カラー化が可能なこと及び記録の改竄が防止できることが挙げられる。ジアゾニウム塩は通常、氷冷下では安定なもの、室温程度でも不安定になるものであるが、対イオンを

選択する（例えば Cl^- 、 SO_4^{2-} 等を塩化亜鉛塩あるいは PF_6^- などに交換する）、あるいは分子内造塩することにより安定化することが出来る。安定化されたジアゾニウム塩は、高温でカップリング成分と反応してアゾ染料を形成して発色し記録画像となる。一方、この安定化されたジアゾニウム塩に紫外線を照射すると分解してカップリング能力を失うので、画像保存時のステイン発生を防ぎ、さらなる記録が出来なくなり改ざんが防止される。また、ジアゾニウム塩をマイクロカプセルに封じ込むことで記録材の寿命（シェルフライフ）も向上する。

また、感光波長の異なるジアゾニウム塩を2種類使用することで、例えば黒色と赤色の2色で記録することが出来る⁸⁾。

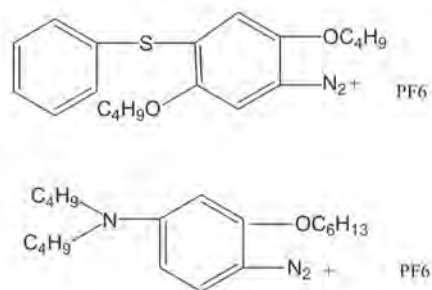


図 4.7 対イオン (PF_6^-) によって安定化されたジアゾニウム塩の例

【熱転写方式】

また、カーボンブラックなどの顔料をワックス類と混じ、これをプラスチックフィルム上に塗布してインクリボンとし、サーマルプリンターなどにより熱をかけて該ワックスを融かし記録紙上に転写する方式が開発され、日本語ワープロなどに広く応用された。転写されるワックスが受像紙上にきちんと固着する為には、受像紙の表面が平滑であるコート紙が必要である他、ワックス（顔料）の利用率が低く、プリントコストが高い為ワープロ用途には今日では殆ど見かけなくなったが、各種発券機、バーコードプリンターあるいは家庭用ファクシミリなどでは依然として使われている。

4.1.5 リライタブルペーパー⁹⁾

オフィスや家庭での IT 化により紙の使用量は減少するものと考えられていたが、実際にはかなりの増加となっている。コピー機やプリンターの普及により、一時的に情報を表示するために大量の紙文書を使用し

ているからである。紙には、情報を即座に読めるスピード、多くの情報を並べて見られる一覧性と、考えたことを直ぐに書き込める加筆性という大きなメリットが有る。現在のディスプレイでは代替出来ない機能であり、その使用量が増えるのもやむをえない状況である。もちろん、紙はリサイクル率も高く、古紙も大量に使われているが、新規使用の紙も多く、この削減は重要な事である。

リライタブルを達成するためには可逆発色材料が必要である。上記した様にロイコ染料は、含有するラクトン環が閉環した状態では無色であるが、酸性物質（一般的にフェノールが用いられる。図 4.8 中、中段のアシルアミノフェノールがその役割を果たす。）と接触することにより開環して有色となる。さらに、この酸性物質を取り除くと、ラクトン環が閉環して無色に戻るという可逆性を有している。酸性物質との接触、分離をコントロールするため、酸性物質に長鎖アルキル基（明確な規定はないが、炭素数が 12 以上に長いアルキル基を意味する。図 4.8 中のアシルアミノフェノールにおいて、R が長鎖アルキル基を表す。）を導入し、その分子間力を利用している。通常の状態では、この分子間力により酸性物質（フェノール）は

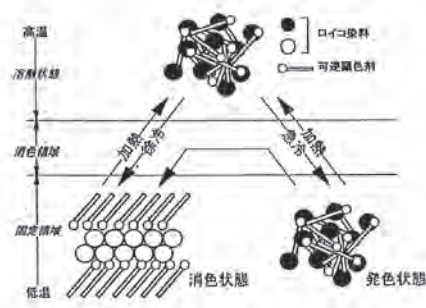
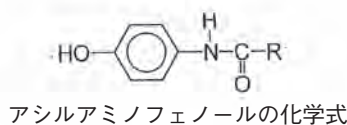
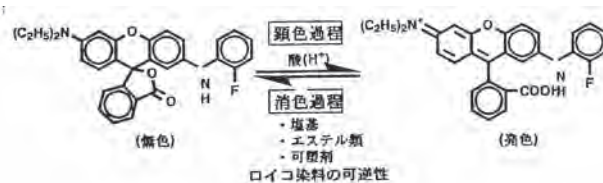


図 4.8 リライタブルペーパーにおける発色及び消色状態の概念図

引用文献 服部・筒井：「Ricoh Technical Report」No28 125 (2002)

単独で結晶化しておりロイコ染料とは非接触状態にある。これを加熱することにより、結晶が融解してロイコ染料と混合・接触して発色する。この状態で急冷することにより接触・発色状態が保たれる。ついで、徐々に加熱すると酸性物質は安定な単独結晶状態に戻りロイコ染料と分離・非接触状態となり無色となる。このように実に複雑な過程を経てリライタブルを達成している。

現状では、リライタブルペーパーは紙に比べ相当高価なものであるため、物流関連で一部使用されているに留まっている。

また、他方式として、リライタブルトナー¹⁰⁾を用いる方式も検討されているが、実用化には至っていない。

4.1.6 昇華転写¹¹⁾¹²⁾

当初は、オフィスユースあるいはパーソナルユースとして、インクジェットと市場を争っていたが、印刷画面と同じ面積の染料供給フィルム（染料とバインダー樹脂を基材フィルムに塗布したもの）が必要となる事、及び専用受像フィルムが必要なことなどから、ランニングコストが高くなり、この分野では思うような展開が図れなかった。ちなみに染料の利用率は画像によるが数%と考えられる。しかし、銀塩写真並と言われる画質の良さ等の利点も多く、店頭即時用プリンター、プリクラ、IDカードあるいは医療画像分野などの特定分野で市場を確立している。

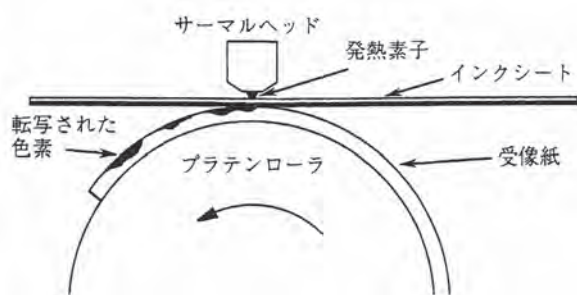


図 4.9 昇華転写記録方式の構成

引用文献 平野・篠崎：『染料と薬品』Vol 41 No 6 151 (1996)

①階調表現

昇華転写の画質の優位性は、諧調を面積及び濃度で、とりわけ濃度に関しては無限諧調で表せるため、写真と同等の高い画像品質が得られることにある。インクジェットでも、同色で濃淡インクを採用したり、インク滴のサイズ（インク吐出量）を調整して、諧調を表現しているが、特に淡色部分では未だに昇華転写の画

質には及んでいない。

②染料移動のメカニズム

もともと、繊維の染色法である昇華捺染法（3.2.7.6 参照）のアイデアが応用された歴史的背景から、昇華転写と称しているが本当に染料が昇華しているのか多くの研究がなされた結果、昇華の現象は認められなかった。印画時、加熱ヒーター、染料供給フィルム（染料とバインダー樹脂）及び受像フィルム（染料受容樹脂）は密着しているが、樹脂類の移動はなく、染料だけが移動するので、樹脂間の染料の分配と考えられている。加熱ヒーターの負荷を軽くするため、あるいは印画の速度を上げるため、染料供給フィルムにおいては染料が容易に移動（拡散）する事が好ましいが、該フィルムの保管時に染料が移動することは抑制する必要がある。また、受像フィルムにおいても、印画時には、移動してきた染料が容易に拡散することが好ましいが、印画後は染料が拡散すると画像が滲むため、抑制する必要がある。このように、染料移動の温度依存性を大きくするため、樹脂と染料構造の最適化が図られた。

上記のような二律背反をクリアーするため、多くの研究がなされた。その中で、ひとつの方法として、染料供給フィルムに染料前駆体を、受像フィルムに金属塩を含有させておいて、印画時に両者が合体・反応して、受像フィルム上に含金属染料を形成する方法が開発された。金属錯体を形成することにより、樹脂中の染料移動が抑制される他、耐光性も著しく改良された¹³⁾。

これは繊維用の媒染染料をモデルとしたものであり、繊維を、染料前駆体で染色した後、金属塩で処理することにより、繊維上で錯体化する方法である。（繊維を金属塩で処理した後、染料前駆体で染色するやり方などもある）

③ 3原色の開発¹⁴⁾

イエロー染料の開発

キノフタロン系、メチン系、ピリドンアゾ系など検討されたが、色相及び耐光性に優れるキノフタロン系染料やアミノピラゾールアゾ系染料が用いられている。

マジェンタ染料の開発

ヘテロアゾ系、アントラキノン系、アントラピリドン系、アザメチン系、トリシアノビニル系など多くの染料が検討された。各々の特徴を生かして、混合物で実用化されている他、ピラゾロトリアゾールアゾメチ

ン系染料も実用化されている。

シアン染料の開発

シアンという色は染料の中では非常に特殊な色相であり、色素構造も非常に限定される。シアニン（炭素と窒素の2重結合）構造が特徴であり、銅—フタロシアニン化合物が代表である。該化合物は、顔料として大量に生産されているが、平面性で凝集性が高く樹脂の中での拡散性に劣るため昇華転写では用いることは出来なかった。

この為、繊維用染料のみならず、写真用染料も含めてさまざまな構造の色素が検討されたが、結果、インドアニン系染料が選択された。耐光性の他、染料移動の温度依存性を大きくするため置換基の最適化が図られた。

それでも、画面に指で触れたような場合、その部位の画像が劣化するような問題が生じた。指先にはさまざまな油脂（皮脂、整髪料等々）が存在し、これらが、染料受容樹脂中の染料を溶出するためと考えられる。結局、印画後に表面をフィルムコートするような対策が採用された。

④その他

染料の利用率を上げる為、インクシートの代わりに、染料の昇華蒸気を直接受像紙に吹き付ける方式も考えられたが、染料の耐熱性あるいは画像の安定性などに問題があり、実用化には至らなかった。

4.2 ディスプレイ用色素

PC用の小型ディスプレイの分野では早くから液晶ディスプレイが主流となっていたが、この数年で、中～大型TVの分野においてもブラウン管から液晶あるいはプラズマに替わろうとしている。一方、有機ELについては、携帯端末などの小型ディスプレイが実用化されている。さらに次世代TVとして注目を集め、中型TVが一時実用化されたこともあったが、生産が継続されることはなく、最近ではTVよりも照明の分野に展開が図られているようである。このような各種ディスプレイにおいて、様々な色素がキーマテリアルとして用いられているので、その概略を記す。

4.2.1 液晶ディスプレイ¹⁵⁾

液晶ディスプレイの基本構成は、バックライト、偏光膜、液晶層、偏光膜およびカラーフィルター（カラー表示の場合）から成る。色素が利用されるのは、偏光膜とカラーフィルターである。2枚の偏光膜を、偏光方向が水平・垂直になるように置いて、光を遮断し、該偏光膜の間に液晶層を設置し、液晶の複屈折を利用して偏光を制御し、光を透過/遮断（シャッター）することで表示が可能となる。

特殊な系として、液晶中に2色性染料を添加して表示機能を改善する方式が検討された。

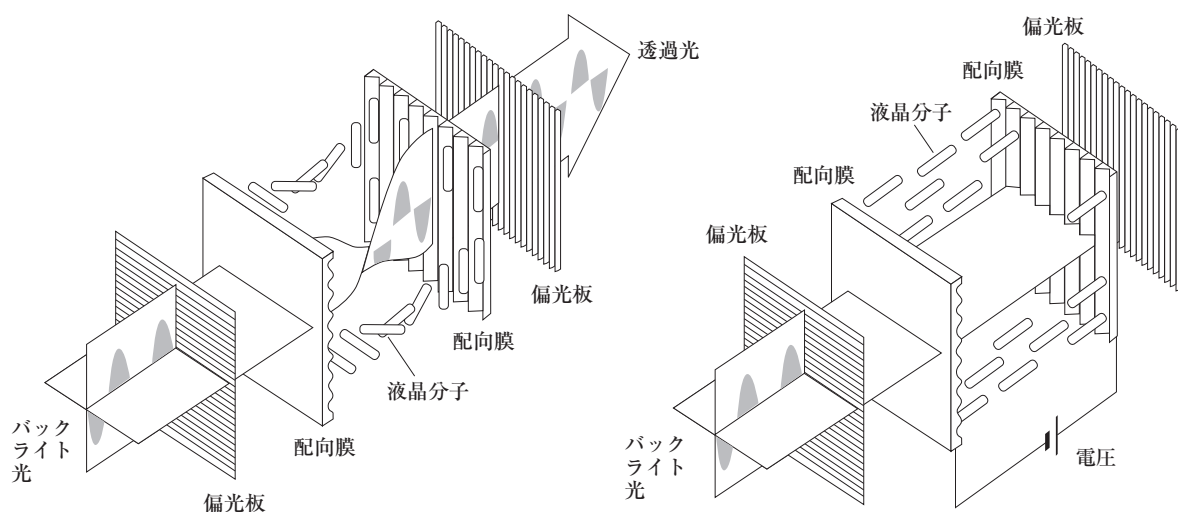


図 4.10 液晶ディスプレイの基本構成

引用文献 上山：『講義資料（情報処理概論）』

4.2.1.1 偏光膜

光は進行方向に垂直な面で振動する電磁波であり、液晶ディスプレイのバックライトに用いられている光は、全ての方向の振動を含んでいる。このような光が偏光膜を通過すると、光の振動を通過させる軸（透過軸）に平行な方向の振動は通過するが、垂直な方向の振動は吸収されて通過できないので、一定方向にのみ振動する光が得られる（直線偏光）。

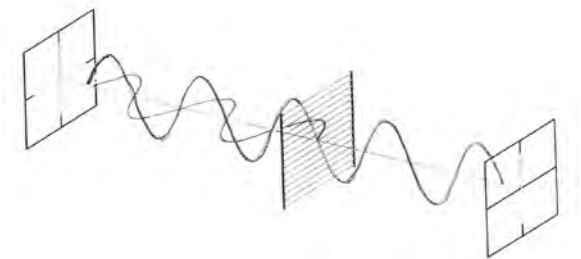


図 4.11 偏光子の概念図

偏光を得る方法としては、透明誘電体の反射を利用する方法、複屈折性を利用する方法あるいは光の吸収が振動方向によって異なる 2 色性を利用する方法などがある。現在、実用化されている偏光膜としては、2 色性の高いヨウ素分子をポリビニルアルコール (PVA) のフィルムに吸着させた後、一方方向に延伸してヨウ素分子の配向を一定方向に揃えたものである。PVA は通常はアモルファス状で一つ一つは螺旋構造をとっており、この螺旋の中にヨウ素分子が入っている。これを物理的に延伸すると、螺旋構造を維持したまま伸びるので螺旋の向きが揃ってくる。このようにして、ヨウ素分子の配向が揃い、細かなスリット構造となり偏光性を示す。

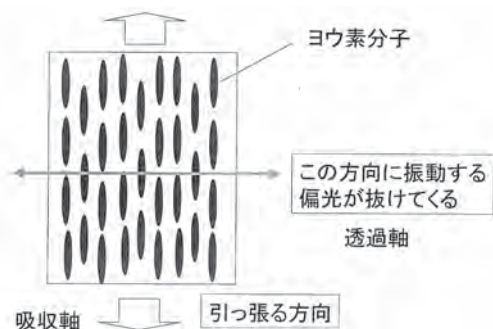


図 4.12 ヨウ素系偏光膜による偏光の原理
引用文献 高頭：『講義資料（液晶の科学）』

しかし、ヨウ素/PVA 系偏光膜は、ヨウ素の蒸気圧が大きい為、耐熱性に問題がある。特に、自動車用の分野では、夏場、閉めきった車内の温度は相当の高温になり、しかも長時間そのような状態が続く為、高い耐熱性が要求される。これに対し、改良検討が多々なされたが、ヨウ素の本質的な問題であり、十分な成果は得られなかった。この為、ヨウ素に比べると 2 色性はやや劣るものの、耐熱性に優れる、染料/PVA 系偏光膜が検討された。PVA と木綿（セルロース）は、構造内に OH 基を等間隔に多数有する点で共通しており、木綿用の直接性染料が応用できる。また、染料の 2 色性とは、染料分子の長軸方向と、短軸方向とで、光の吸収性が異なることを意味する。これらのことから、染料の構造としては、物理的に平面性が高く、 π 電子系の直線性が高い染料が、多数合成され評価された。これらの中で、ジス、トリス、テトラキシアゾ染料やジオキサジン系染料が高性能であった。具体例としては、ポリアゾ染料系で、 π 電子系の直線性が高い J 酸を用いたものが高性能であり、物理的な平面性を確保する為、アゾ基の O-O' 金属キレート化（含金染料）したもの、ベンズイミダゾリン基やウレイド基の導入などが検討された。この結果、課題であった 2 色性が大幅に改善され、染料系偏光膜が車載用など特定分野に伸びている¹⁶⁾。

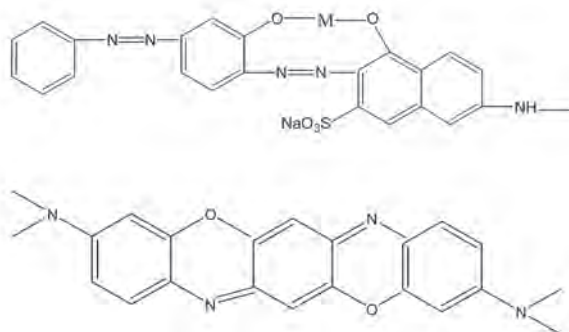


図 4.13 偏光膜用 2 色性染料の基本構造例
(上段は、O,O' 含金で J 酸系ジスアゾ染料を表し、
下段はジオキサジン系染料を表す)

PVA 膜は基本的に耐湿性に劣るので、防湿フィルムを張り合わせて保護するような構成になる。これを改善する為、非水溶性 2 色性染料で染色（着色）された耐湿性フィルム（ポリエステルなど）も研究されているが、偏光性の点で劣り、現在の系に替わり得る物は実用化されていない。

また最近では、3D 用眼鏡などの用途開発が行われている。

4.2.1.2 カラーフィルター

基本はR、G、B 3原色であるが、最近、色再現範囲がより広くなるということで4色カラーフィルターを用いたTVが発売されたほか、更に5色のカラーフィルターも試作されている¹⁷⁾。

製造方法としては、ゼラチン／重クロム酸でパターンニングした後、酸性染料で染色する方式もあるが、今日、殆どは、色素入りのモノマインクで印刷した後重合させる方式になっている。色素については、基本的には顔料が利用される。著しく高い耐光性に加え、特定の吸光特性が厳しく要求される為、顔料の中でも使える顔料は限られており、基本顔料として、赤はキナクリドン系、青は銅-フタロシアニン系および緑はハロゲン化銅-フタロシアニン系顔料が用いられ、色の微調整に黄色としてキノフタロン系顔料などが用いられている。顔料を用いる際の最大の弱点は、顔料微粒子分散系であるため、光の透過性が低下することである。粒子径を呈色波長の1/2以下にすることで実用的な透過性を得ることが出来たが、バックライトも強いものが必要であった¹⁸⁾。

液晶ディスプレイの消費電力の多くはバックライトによるものである。特に、動力源をバッテリーとする携帯端末などでは、この消費電力を更に小さくする為に、カラーフィルターの光透過性は高いほど好ましい。このため、染料系カラーフィルターについても、特に青色系で研究が継続されている。トリフェニルメタン系染料を用いるケースでは、耐光性を改善する為、活性酸素クエンチャーの添加などが有効であるとの報告がある¹⁹⁾。

また、R、G、B 3原色の境界線としてブラックマトリックス (BM) が形成されている。従来はCr系化合物が使用されていたが、安全性あるいは法的規制に対応する為、最近ではカーボンブラックに代替されつつある。

4.2.1.3 ゲスト-ホスト (G-H) 型

液晶ディスプレイ用染料

液晶ディスプレイには、バックライトを用いる透過型と、用いない外光反射型 (反射板を用いる) があり、反射型が省電力であることは言うまでもない。また、液晶ディスプレイは視野角依存性が大きいことなどが欠点のひとつである。さらに、偏光膜を2枚用いるという原理上、表示の明るさが問題となりやすい。このようなネックを解決する為、偏光膜が1枚で済ませられる、あるいは不要で且つ視野角が広いという、G-H型液晶ディスプレイが研究されている。

原理的には、下図、4.14 に示すように、液晶素子 (ホスト) の中に、液晶と同様の動きをする二色性染料 (ゲスト) を混在させることで、表示をするものである。二色性染料は、分子の長軸方向と短軸方向とで光の吸収特性が異なる。いささか乱暴な表現になるが、下図、4.15 に示すように、短軸方向で光が当たれば特定の波長の光を吸収する (有色) が、長軸方向では光を吸収しない (無色)。両者の状態を制御することで表示が可能となる。

本方式では、二色性染料と液晶からなる素子を、光のシャッターとして利用することが多いが、色相を調整して3原色化する事により、カラーフィルターとして利用することも可能である。

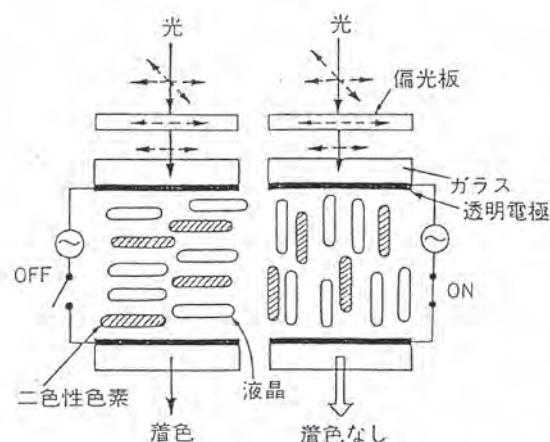
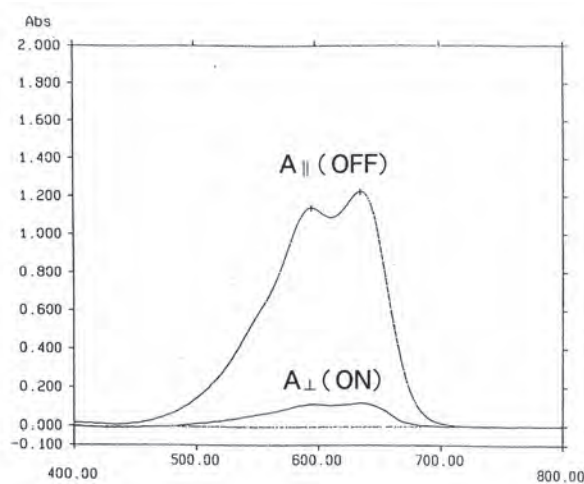


図 4.14 G-H 型液晶ディスプレイの原理図
引用 門脇氏私信



(縦軸は吸光度、横軸は吸収波長を示す)

図 4.15 二色性染料の二色性比の概念図
(ON: 長軸方向の吸収と OFF: 短軸方向の吸収)

引用 門脇氏私信

染料に要求される特性は、二色性、耐光性に加え、液晶に対する溶解性が鍵となる。これらの要求特性に対して、基本的にはアゾ系染料が好ましいが、青色系ではかなり難しい。アゾ染料で青色を得るには、ジアゾ成分として、フェニル基にニトロ基やシアノ基を導入したり、チアゾリル基などを用い、カップリング成分として、2-メトキシ-5-アセチルアミノ-N,N-ジアルキルアニリンなどを用いるのが通例であるが、ニトロ基やシアノ基を導入すると液晶に対する溶解性が低下し、2位や5位に置換基を導入すると二色性が低下する。このため、青色系にはアントラキノ系染料が用いられることが多い²⁰⁾。また、液晶化合物は、シアノビフェニル、シクロヘキシルカルボン酸エステルあるいは含フッ素化合物などが主たるものであるが、染料を溶解する力が小さい為、多数の染料を少量ずつ混合して溶解性を確保している。

また金属系あるいは無機塩系不純物を極度に嫌う電子デバイスである液晶素子の中に、染料を含有させるということで、染料の精製は、有機溶媒を用いてカラムクロマトグラフィーを繰り返すなど想像を絶する厳しさがある。それでも、デバイスとして長時間の耐久性に問題があり本格的な実用化には至っていない。

また、このような二色性染料の利用法として、調光フィルムが挙げられる。液晶と二色性染料をマイクロカプセルなどに封じ込め、これをポリマー中に混じ、表裏にITO膜などを付けると、好みの色合いで、カーテン様に光の透過をコントロールできる。ガラスなどに張り合わせて、ビルや車などのカーテンとして利用できる²¹⁾。

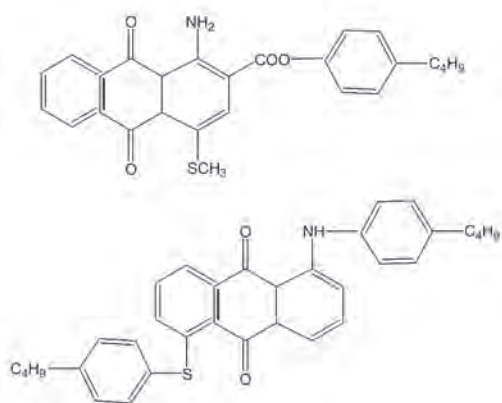


図 4.16 アントラキノ系二色性染料の例

4.2.2 有機 EL²²⁾

液晶、プラズマに続く次世代のフラットパネルディスプレイとして有機ELが注目されている。この表示素子は、低電圧(～10V)で駆動でき、自発光なのでバックライトが不要、視野角依存性が小さく、応答速度が速く、基幹部分が1ミクロン程度と薄く液晶やプラズマの欠点をカバーした、非常に優れた表示方式である。1987年に、EKのタン博士らがデバイスの試作に成功し注目を集めた。以来、世界中で開発研究が行われている。デバイスの構造は単純で、有機層(発光層)を陰極(Alなどの金属)と陽極(ITO)ではさんだ構造を持つ。陽極にプラス、陰極にマイナスの直流電圧をかけると、陽極と有機層との境界で正孔が、陰極と有機層との境界で電子がそれぞれ有機層に注入される。

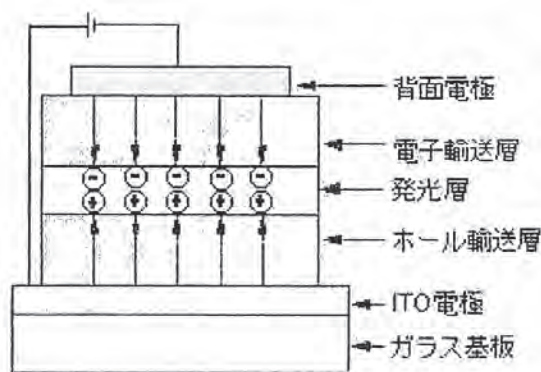


図 4.17 有機 EL 素子の基本的構造

引用文献 静岡大学 21 世紀 COE 電子工学研究所資料

発光層において、この電子と正孔とが結合する時、高エネルギーが発生し、発光剤が励起状態になる。発光剤が励起状態から基底状態に戻る時、蛍光あるいは燐光が放射され、この光をディスプレイあるいは照明に利用する。励起一重項から基底一重項に戻る時の発光が蛍光であり、励起一重項から項間交差により、励起三重項を経て、基底一重項に戻る時の発光が燐光である(図 2.1 参照)。一重項から三重項への項間交差は禁制遷移であるが、カルボニル化合物(芳香族ケトンなど)は、一重項と三重項とのエネルギー差が小さいために、効率よく三重項を生じさせる。また重金属も同様の効果を有する。このため、イリジウムや白金などの重金属に2-カルボキシピリジンやアセチルアセトンなどのカルボニルを含有する化合物が配位した錯体が燐光材料として検討されている。

発光の種類及び発光材料（これらは製造法、ひいては製造コストに密接に関連する）に対応して、いくつかの方式がある。大別すると、発光する光として蛍光を利用するか燐光を利用するか、発光させる材料として低分子（製造法は真空蒸着）を利用するか高分子（製造法は塗布・印刷）を利用するかである。理論的には、燐光は蛍光の4倍の発光効率が見込める為非常に有利であるが、蛍光を発する材料が多数あるのに比べ燐光を発する材料は少なく、発光効率や寿命などの性能も未だ不十分であるが、最近、研究が盛んに行われている。蛍光材料と燐光材料とを併用することも検討されている。

いずれにしても、これまでの繊維用染料の研究においては、蛍光や燐光を発する色素は、どちらかといえば歓迎されざるものであった。繊維用染料では、室外（太陽光）あるいは室内（屋内照明：蛍光灯など）で同じ色に見える（即ち色目が光源に依存しない）ことが望まれているためである。もちろん蛍光を発する色素についても研究はなされ、特殊用途向けに、BASFから Lumogen 色素として 1914 年頃から市販されているが、大きな市場を形成することはなかった。今日、新しいディスプレイ用に盛んに研究されていることは大変興味深いことである。

低分子を利用する方式では、真空蒸着法で製造されるが、真空装置は高価であるうえ、蒸着温度が高温であるため、低分子に要求される耐熱性が厳しい。その上、製造装置のシャドウマスクが熱膨張するなどして位置精度を確保することが難しく、画面サイズの大型化や、歩留まり向上の上で障害となり、低コスト化が難しい。高分子を利用する方式では、高分子を溶剤に溶解して塗布あるいは印刷（例えばインクジェット印刷）するなどの方法で製造できる為、大型化が容易で、生産性も高い。しかし、発光する高分子の種類が少なく、性能も未だ不十分である。低分子の塗布法も検討されているが、素子性能が不十分である。

低分子系の発光層は、正孔や電子の注入・輸送及び励起エネルギーの受け渡し（電子と正孔とが結合する時発生する高エネルギーにより、先ずホスト材料が励起され、この励起エネルギーを発光剤に移動する）を担当するホスト材料と、発光を担当するドーパントから成る。ドーパントは、ホスト中、0.1～1%程度の濃度で、均一に分散してやる必要がある。蛍光や燐光を発するドーパント（色素分子）は、系中の濃度が高くなり、色素分子が会合すると、蛍光や燐光の発光が小さくなるという現象が起きる（これを濃度消光という）。この現象を避けるために上記した様に、ドーパ

ント濃度を低くして、かつ、均一に分散させる必要がある。濃度消光を回避する為、色素をポリマー中に分散させたり、高分子の側鎖に色素を導入したり、色素を dendrimer（樹状高分子）の中心部に取り込んだりする方法など多くの改良法が検討されている。また、自らは発光せず、励起エネルギーを受け渡す役割を果たす EA（Emitting Assist）ドーパントと呼ばれる材料も用いられる²³⁾。

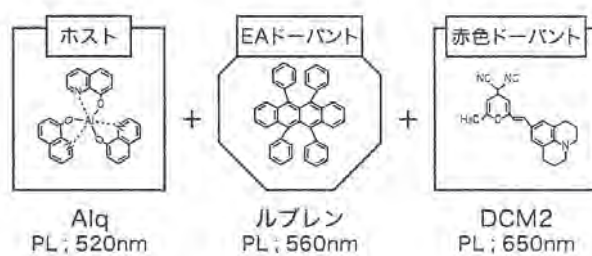


図 4.18 ホスト、EA ドーパント、ドーパントの化学構造式

低分子系では、正孔や電子が分子間をホッピングしながら移動するので、不純物の影響や、分子の並び方、距離が重要な要素となる。

これに対し、高分子系では、パイ電子共役系で繋がっている高分子鎖を伝わるため、制約は少ない。

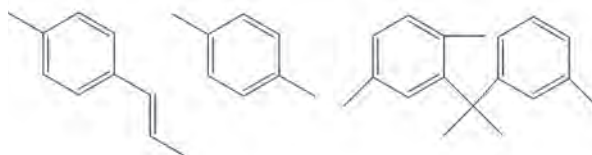


図 4.19 パイ電子共役型高分子ユニット成分の例

低分子系の場合、有機層は4～5層構造（正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層）になるが、高分子系では、注入層や輸送層と発光層が一体化することも可能である。

当初は、蛍光／低分子系デバイスが開発され、材料的には実用レベルに達した物が揃い、携帯電話、カーオーディオあるいは PDA などの小型表示デバイスが商品化されている。さらに 11 インチサイズの TV も商品化されたが、その後本格増産には至らなかった。ライバルである液晶 TV の生産技術が急速に進歩し、大型化及び低価格化が急速に進んだため、蛍光／低分

子系で、これに対抗するのは難しいと判断された為と考えられる。

最近では、光の利用効率の高い燐光を利用し、かつ、大型化の容易な高分子系デバイスの開発がメインとなっているが、青色燐光の発光効率が低いなど、性能と耐久性を両立する材料の開発は難航している様である。

発光層に用いられている代表的な低分子系材料としては、下記のような物が挙げられる²⁴⁾。

ホスト層 : ヒドロキシキノリンー Al 錯体 (Alq₃)、カルバゾリルビフェニル

ホール注入・輸送層 : トリルフェニルジアミノビフェニル (p-TPD)、フェニルナフチルジアミノビフェニル

電子注入・輸送層 : t-ブチルフェニルビフェニルオキサジアゾール

アシストドーパント : ルブレン

蛍光ドーパント

赤色 : ジシアノメチン系 (DCJTb)、ベンゾチオキサントン、Zn-テトラフェニルポルフィリン
ユーロピウム錯体

緑色 : クマリン、ペリレン、キナクリドン、ベリリウム錯体

青色 : ジフェニルスチリルビフェニル (DPVBi)、Zn-フェノキシベンズオキサゾリル錯体

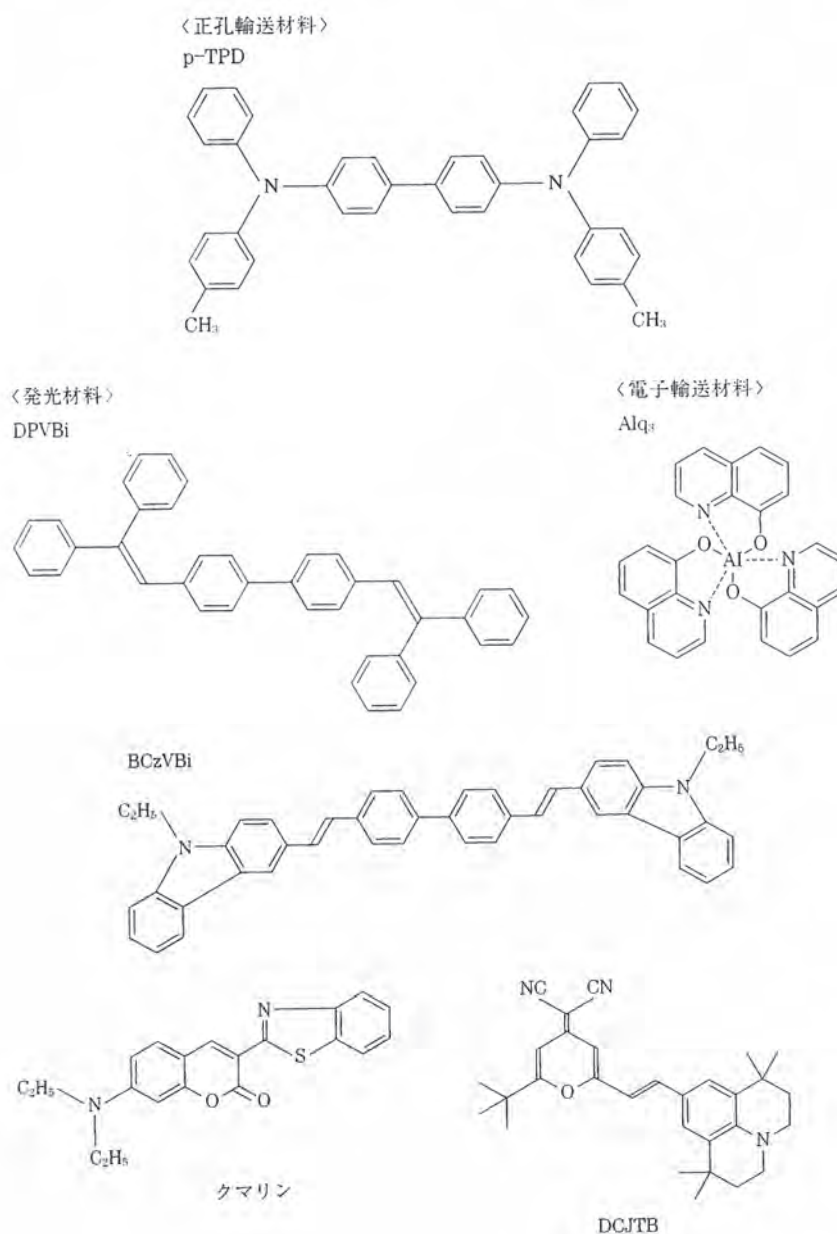


図 4.20 低分子系各種材料の代表例

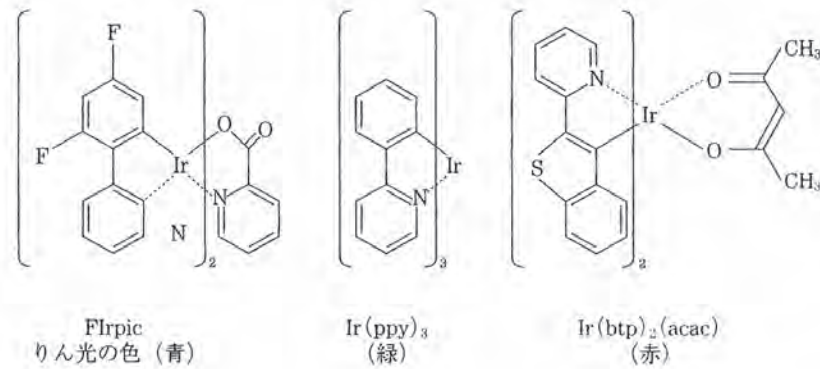


図 4.21 燐光ドーパントの例

特に青色燐光の発光効率を向上するための検討が行われており、燐光用ホスト層としてカルバゾリルジメチルピフェニルが有効であることが見出された²⁵⁾。

また、燐光発光には、Ir や Pt などの重原子が不可欠で、Pd や Ro では燐光は発光しないとされてきたが、配位子としてイソフタルチオアミドを有する Pd 錯体では、赤色燐光が発光することが確認された²⁶⁾。

高分子系材料としては、ポリ-3-アルキルチオフェン(赤色蛍光)、ポリ-ジアルキルフルオレン(青色蛍光)ポリビニルカルバゾール、ポリパラフェニレン、ポリパラフェニレンピニレンなどが挙げられる。これら高分子に、燐光ドーパントを分散させた系で燐光発光が認められている²⁷⁾。

フルカラー化の方法として、RGB 各色の EL を揃える、あるいは白色 EL の光をカラーフィルターで RGB にする方法の他、青色 EL の色を R、G に変換するローダミン系色素や希土類錯体を利用する方法が検討されている²⁸⁾。

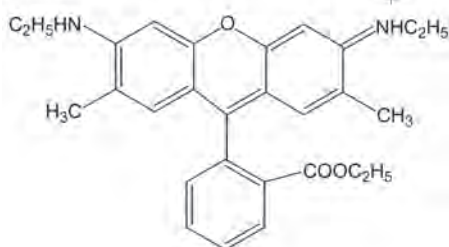


図 4.22 ローダミンの化学構造式

また、無機 EL の ZnS に有機色素をドーブする方法や、マスクレスで、有機色素を熱拡散転写する方法なども検討されている²⁹⁾。

一方、照明への応用については、2008 年 UDC 社が発表して以来、技術的には大きく進展しており、輝度の面でも十分実用性のある系が開発されている。ただ、安価な蛍光灯に対し、有機 EL は未だ高価である為、面発光であること、形状が自由に設計できること、あるいは透明であると言った有機 EL の特性を生かせる市場は、開拓途上にある。

4.2.3 プラズマディスプレイ

プラズマディスプレイは、ブラウン管に替わるフラットパネルディスプレイとして、液晶にやや押され気味ではあるものの市場を分けあっている。液晶に比べ、消費電力の点では劣るが、画面の輝度では勝っている。

プラズマディスプレイでは、赤外線及び 590nm の光を吸収する色素が用いられる。

家庭内で使われている、テレビ、エアコンなどのリモコンは赤外線を利用している。プラズマディスプレイから出る赤外線によりこれらの電化製品が誤作動することを防ぐ為、パネルの前面に赤外線吸収色素を含有するフィルムが設置される。また、Xe - Ne 発光の赤色光には、590nm に副発光があり、これが、赤色光の色純度を下げ、画質を低下させる。この副発光を吸収するため、590nm に吸収のある色素を含むフィルムが設置される。赤外線吸収色素としては、ポリメチン系、インモニウム系、ナフトロシアニン系、アゾ染料 - Co 錯体系スクワリウム系あるいはジチオール Ni 錯体系が検討されている。可視部の吸収が小さいこと及び耐光性に優れていることからジチオール Ni 錯体が優れている。また、この錯体は活性酸

素のクエンチャーとしても有効であり、ポリメチン系色素と併用して、耐光性が向上する。

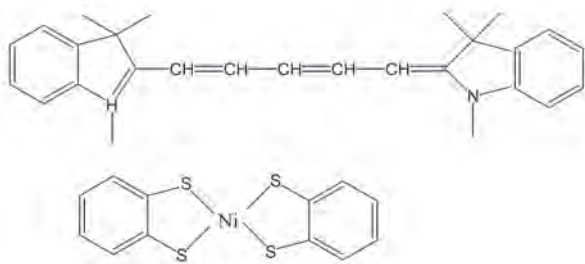


図 4.23 赤外線吸収染料の例

また、副発光吸収色素としては、吸収の波形がシャープでかつ極大が 590nm になるように分子設計した、フェニル系スクワリリウム染料が優れている³⁰⁾。

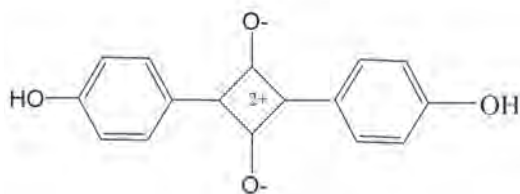


図 4.24 スクワリリウム染料の例

上にピット（凹み）を形成し、これに光を照射し、反射してくる光の反射率変化を捉え、情報を表す。CD や DVD の内、情報があらかじめ書き込まれたもの（例えば音楽や映画の CD や DVD など）は機械的なスタンピングによってピットが形成され、量産されており、この場合はユーザーが後で追記することは出来ない。ユーザーが、記録あるいは追記出来るように、いわゆる追記型と言われるものを CD-R あるいは DVD-R と呼んで区別しており、この方式に染料が利用されている。具体的には、ポリカーボネート等の基板の上に、染料とバインダー樹脂の溶液を、スピナーを用いて塗布して、色素薄膜を形成する。これに光を当てると、染料がこの光を吸収して発熱し、この熱によって色素膜に凹みを生じさせる。

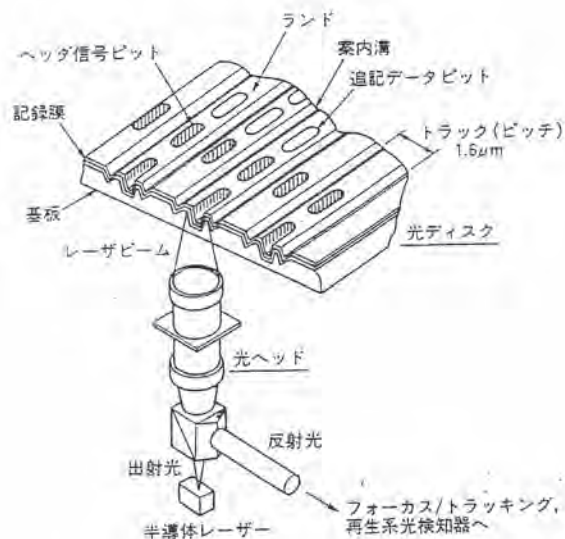


図 4.25 CD-R、DVD-R 記録の基本概念図
引用 前田氏 私信

4.3 光記録媒体用染料

4.3.1 CD-R、DVD-R

情報の記録媒体として、古くは磁気テープが主流であったが、記録密度が低く、記録の呼び出しにおいて、頭出しが難しいという理由で、フロッピーディスク (FD)、ハードディスク (HD) あるいはミニディスク (MD) に代替されている。磁気記録の弱点であった記録密度に関しては、磁気ヘッドの微小化あるいは垂直磁化などの改良がなされたが、磁気ヘッドと磁化面とのトライポロジーなど機械的強度の改良は難しく、FD や MD は衰退した。このような問題点に対応する為、光記録方式が検討され、コンパクトディスク (CD) やデジタルバーサタイルディスク (DVD) が開発され、最近の主流となっている。原理的には、記録面

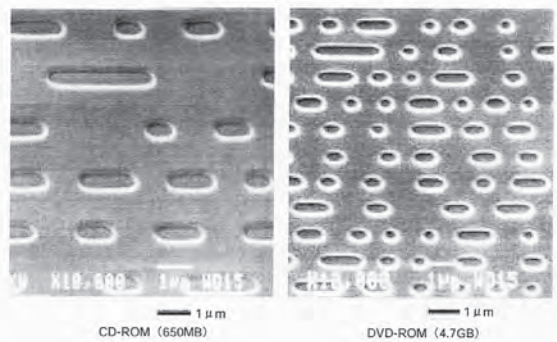
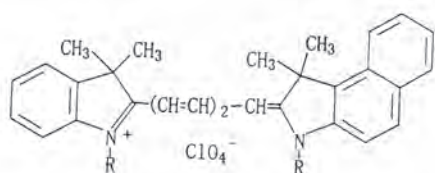
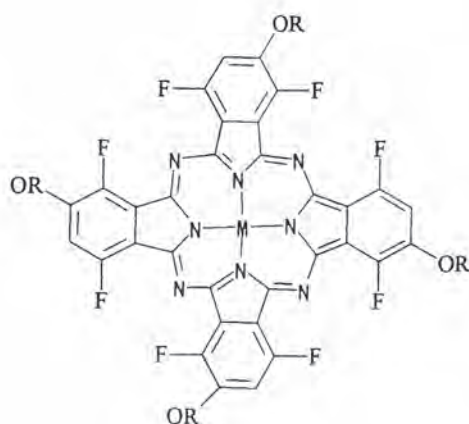


図 4.26 CD-R と DVD-R とのピット（凹凸）の例
引用文献 「日本機化学会誌」 Vol 107 No 1024 51 (2004)

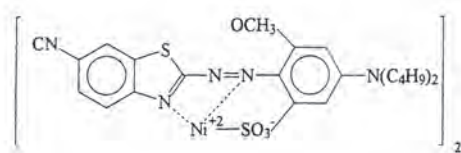
光記録方式が普及した要因のひとつは、半導体レーザーの短波長化が可能となったことである。波長が1/2になれば、書き込み情報量は4倍になることで、記録密度が飛躍的に増えたことと、半導体は量産効果で価格が大幅に低下したからである。波長は、赤外線領域から、780nm、730nm、680nmさらには630nmと近赤外から可視領域に短波長化され、これに対応して染料も変遷している。最近では400nm付近の青色レーザーに対応する染料も検討されている。ちなみに、半導体レーザーの短波長化は、前記したレーザープリンターの普及にもつながった。



シアニン系染料の例



フタロシアニン系染料の例



含金アゾ染料の例

図 4.27 CD-R、DVD-R 記録に用いられる染料の例

染料としては、近赤外線吸収染料として、シアニン系、スクアリリウム系、ナフトキノ系、フタロシアニン系染料などが主として検討された。スクアリリウム系は耐光性に難があり、ナフトキノ系は記録層で染料が結晶化し易く、いずれも実用化には至らなかった。フタロシアニン系は反射率が低いと言った欠点があったが、改良され、低価格化されたこともあって広く使用されている。シアニン系は耐光性、耐熱性が劣るものの、書き込み特性など全般的な性能が良い為、当初から使用されていたが、フタロシアニン系に代替されつつある。耐光性の改良については、Ni系の活性酸素クエンチャーあるいはテトラシアノキノジメタンを併用することにより改良されているが不十分である。また、含金アゾ系染料は書き込み特性、耐光性に優れており実用化されている。

アゾ染料は、ジアゾ成分、カップリング成分が多様であり、組み合わせも多様で、半導体レーザーの短波長化に伴う染料の吸収波長の変更にも対応が容易である。

これらの染料は、前記したように、溶媒に溶解して使用する。ポリカーボネート基板の場合、基板の耐溶剤性が劣る為、使用できる溶剤が(ハロゲン化)アルコール類、セロソルブ類、ケトアルコール類など比較的溶解力の小さな溶剤に限定されるため、溶剤に対する溶解性も染料選択の大きな要素である。末端の置換基(アルキル基など)などを工夫して、溶解性の向上が検討された³¹⁾。

フタロシアニン系染料あるいは含金アゾ染料とも、その基本構造としては、古くから繊維用染料として開発されてきたものであるが、置換基等の改良によって情報記録分野に適用されるようになった。

染料の話からは外れるが、記録媒体は、染料含有記録層の上に、反射層を有しており、当初は金が使われていたが、これを耐湿性に劣ると言われた銀に代替することが出来、大幅なコストダウンに成功した。

【参考文献】

- 1) 小石：『造る+使う マイクロカプセル』
工業調査会 (2005)
小石：『マイクロカプセルーその製法・性質・応用』
三共出版 (1987)
- 2) 村山：『染料と薬品』 Vol 34 No6 156-165
(1989)
電子写真ープロセスとシミュレーションー
日本画像学会 東京電機大学出版局 (2008)
- 3) 織田：『電子写真学会誌』 Vol 29 No 3 250-258
(1990)
- 4) 面谷：『トナーと構成材料の技術動向』
シーエムシー出版 (2006)
- 5) 藤江・花木 et al.
『Fujifilm Research & Development』
No 54-2009 31-37
- 6) 安井：『DIC Technical Review』 No8/2002
19-26
- 7) 原田・井上：『DIC Technical Review』
No9/2003 1-7
- 8) 特開 2006-68961、2007-8029
- 9) 服部・筒井：『Ricoh Technical Report』 No 28
(2002) 125-129
- 10) 面谷：『トナーと構成材料の技術動向』
シーエムシー出版 (2006)
- 11) 平野・篠崎：『染料と薬品』 Vol 41 No 6
151-162 (1996)
- 12) 阿部：『日本写真学会誌』 Vol 66 No 5
1-6 (2003)
- 13) 朝武：杉野・中村：『Konica Technical Report』
Vol 13 119-122 (2000)
朝武 et al.：『日本写真学会誌』 Vol 62 No 5
377-384 (1999)
- 14) 御子柴：『FujiFilm Research & Development』
No52-2007 11-16
- 15) 高頭：『教材ー液晶の科学』
- 16) 特許 3378296 特開 2000-327936
- 17) 大日本印刷 ホームページ
- 18) 橋爪：『色材協会紙』 1967年12月号 608-613
- 19) 特開 2009-251563
- 20) 内田：『反射型カラー液晶ディスプレイ技術』
シーエムシー出版 (2006)
特開平 11-172252
- 21) 特開平 5-25478
- 22) 時任 et al.：『有機 EL ディスプレイ』
オーム社 (2006)
- 23) 浜田・神野：『Sanyo Technical Review』 Vol 34
No 1 9-14 (2002)
- 24) 時任：『The Chemical Times』 2010 No 2 2-8
- 25) 硯里・上田・北：『Konica Minolta Technology
Report』 Vol 1 (2004) 55-58
- 26) 神原・桑原：筑波大学学際物質科学研究センター
ホームページ
- 27) 大日本インキ化学工業株
Press Release 2003.3.10
- 28) 桜井：『富士時報』 Vol 76 No 7 409-414 (2003)
- 29) 佐藤 (東京工芸大学)
株ステラコーポレーション ホームページ
多田 (姫路工業大学)
- 30) 特開 2002-363434
- 31) 新海・南波：『染料と薬品』 Vol 41 No 5
124-134 (1966)
中澄：『染色工業』 Vol 44 No 5 204-212 (2000)

5 | 労働衛生・環境

5.1 染料及び中間体の安全性

昭和40年代、染料業界において、ナフチルアミンあるいはベンジジンの製造あるいは取り扱い作業に従事した多くの関係者が、膀胱癌を患い、亡くなった。ベンジジンが最初に使用されたのは、1884年（直接性染料 Congo Red のジアゾ成分）という長い歴史を有している。直接性染料として、優れた適性を有しており、メチル基、メトキシ基やクロルなどの置換基を導入した類似染料と合わせ大量に生産された。しかし、上記のような危険性が徐々に明らかになり、昭和47年（1972）に、その生産・使用が法律的（労働安全衛生法）に禁止された。同時に、 β -ナフチルアミン（後に α -ナフチルアミンも）、ベンゼンなども規制されることとなった。欧州でも、1974年に ETAD (Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturers) が設立され、日本メーカーもこれに参加して、世界的な規制強化に踏み出した。昭和48年には、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（化審法）が成立し、新規な化学物質の製造又は輸入に大きな規制が課せられるようになった。概略内容は、変異原性（Ames Test）、濃縮性、生分解性などのチェックである。同様の規制措置が、欧州では、EINECS (European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances)、アメリカでは、TSCA (Toxic Substances Control Act) という形で行われた。これらは、とりあえず新規物質を規制することが主体であったが、基本的には、既存物質についても遡及して安全性をチェックすることが求められている。欧州各国では、繊維製品の輸出入に際して、特定の可分解芳香族アミン染料が含まれないことの証明を求めようになった。（ドイツアミン規制 ドイツ政令1995）規制の趣旨は、構造に含まれるアゾ基が、人体内で化学反応（還元反応）を起こし、発がん性を有するアミン類を生成する恐れのある染料・顔料を規制するというものである。対象とする特定のアミン例として、下記24品目が挙げられ、その影響は膨大である。

4-アミノ-*p*-フェニル、ベンジジン、4-クロロ-*o*-トルイジン、2-ナフチルアミン、*o*-アミノ-アゾトルエン、2-アミノ-4-ニトロトルエン、4-クロロアニリン、2,4-ジアミノアニソール、4,4'-

ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジクロロベンジジン、3,3'-ジメトキシベンジジン、3,3'-ジメチルベンジジン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-メチレン-ビス-(2-クロロアニリン)、*p*-クレシジン、4,4'-ジオキシジアニリン、4,4'-ジチオジアニリン、*o*-トルイジン、2,4'-トルイレンジアミン、2,4,5-トリメチルアニリン、*o*-アニシジン、4-アミノアゾベンゼン、2,4-キシリジン、2,6-キシリジン

これらの厳しい規制に対し、安全性の確認された化学物質を用いて、既存商品の代替品を開発するべく検討しており、なかには、性能が向上した例も認められている。しかし、更なる規制として、2006年、REACH規制（新欧州化学物質規制 Registration, Evaluation, Authoraization and Restriction of Chemicals）が実施されようとしており、約5000の着色剤、中間体が対象となる。Cr、Co、NiあるいはCuと言った金属を含有する含金染料などが問題になる懸念が大いにある。とりわけ、Cu-フタロシアニンは、塗料や印刷インクあるいはトナーに使われているほか、多くの水溶性染料に用いられている。さらにはインクジェットなどでも多用されており、その影響は計り知れないほど大きい。特に最近では、リサイクルあるいはリユースのため、特定の物質が集積化され、濃縮される傾向にあり、問題が大きくなる可能性がある。また、ジニトロアニリン系ジアゾ成分と、アミノアセトアニリド系カップリング成分を用いた分散染料は、現在大量に生産されている。還元分解によって生成するアミン類の安全性については未だ結論は出ていないようであるが、いささか懸念される。昨今のこのような動きは、人々が目指す社会が、便利でなくとも（多少不便でも）安全・安心な物をとという潮流であり、これまで、われわれが目指してきた、新素材、新製品の開発により、より便利に、より高機能にという姿勢を見直す必要もある。

同様の規制が毛髪用染料に対しても行われることとなった。毛髪用染料の大部分は、白髪染めであり、アニリン類の酸化によって色素を形成するものであり、元々は、木綿用のアニリンブラックに代表される酸化染料で、繊維上で、アニリン類を酸化して染色する。アニリン類として、フェニレンジアミン、アミノフェノールなどが用いられてきたが、これらの化合物が、膀胱癌に繋がる恐れがあるとする研究成果が報告さ

れ、EUでは2006年12月から、使用が禁止された。より安全なものとしては、天然由来のタンニンのようなポリフェノールと鉄錯体などが挙げられる。毛髪に対する染着性や、色目（アニリン系のように真っ黒にならない）などの問題があるが、改良は可能であると思われる。天然染料として、ヘナなどの使用が拡大している。

食品の着色にも多くの色素が用いられている。1960年代に、それまで食品添加物として指定されていたタール色素に発癌性が見出され、相次いで指定が取り消された為、タール色素のイメージ（特にタールという言葉が悪影響していると思われる）は非常に悪化した。現在残っているものについては通常使用量においては毒性、発癌性等の無いことが確認されている。しかし2010年7月に、EUは6種類の合成着色料を使用した食品について、子供の活動や注意力に悪影響を与えるかもしれないという警告表示をすることを義務付けた。6種類の内、4種類（黄色4号、5号 赤色40号、102号）は、日本でも、紅しょうが、練りうに、たくあん等に使用されている。危険とまではいえないが安全だとも言い切れないという難しい判断である。

これらの合成染料に替わり、クチナシ色素やコチニール色素などの天然動植物由来の色素が用いられることが多くなっている。しかし、天然由来であれば全く問題がないと言うわけではなく、平成16年に、ラットを用いた発癌性試験において、あかね色素（アリザリン：1868年に天然色素を人工的に合成した最初の色素）に、腎臓に対する発癌性が認められたとの中間報告があり、その使用自粛が求められている¹⁾。

5.2 超臨界CO₂流体（SCFCO₂）の利用²⁾

現在の染色法の大半は、染色時はもちろん、染色後の洗浄時にも水を多量に使用している。染色温度まで、水を加熱する為のエネルギー、あるいは着色廃水の処理など、染色における高コストの一因である。これを抜本的に改良する為、SCFCO₂を用いた染色が検討さ

れている。CO₂は、31℃、7.4MPaを超えると超臨界となる。SCFCO₂はn-ヘキサンと類似した無極性な溶媒特性を示す。従って、使用できる染料は低極性の分散染料に限定されるが、分散剤あるいは微粒子化工程（ミリング）が不要となり、大きなメリットといえる。SCFCO₂の中では、ポリエステル繊維は、膨潤し、Tgも低下する為、分散染料が染着しやすくなる。このため、染色時間も現行法の1/6程度に短縮される。分散染料の分子量は、現在多用されているものでは、300～400程度であるが、ポリエステル繊維が膨潤することもあり、もう少し大きな染料でも染着が可能である。メチルナフタレンなどのキャリアー（分散染料が、ポリエステル繊維中に拡散してゆく際の、先導役を果たす物質）あるいはエタノールのような共溶媒を併用することで染色性は更に改良されるものと思われる。また、分散染料以外にも、紫外線吸収剤や、PEGあるいはシリコンなどがポリエステル繊維に注入できることがわかった。繊維の改質（耐久性、親水性、撥水性、帯電性）に役立つものと思われる。また、SCFCO₂中で、木綿を、反応分散型染料で染色することが可能であり新たな展開が期待できる。さらにアラミド繊維やポリプロピレン繊維も染色できることが判った。夢の繊維と言われながら、染色できず、衣料用には使われることが無かったが、見直されることもあると思われる。高圧オートクレーブ等、設備費が高いこともあり、実用化にはなかなか至らないと思われるが、亜臨界流体の活用なども考えられ、染色業界を取り巻く諸々の厳しい環境を勘案すると、今後とも検討に値するテーマと思われる。

【参考文献】

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部 ホームページ
- 2) 堀：『産学官連携ジャーナル』 Vol 5 No7 10-13 (2009)
堀：『染色工業』 Vol 49 No 1 2-13 (2001)
小林：『染色工業』 Vol 48 No 8 408-410 (2000)

6 | 今後の色素応用開発

本調査はあくまで産業技術史に関するものであるが、調査結果を踏まえて、将来について展望することも必要であろうと考え、今後の色素の応用・展開について若干述べることにする。

6.1 生分解性樹脂・繊維着色用色素

天然染料を用いてポリエステル樹脂・繊維を着色・染めると言うことは、エコロジーの観点からは好ましい事といえる。現在のところ、茜や紫根は130℃で染色が可能であるが、他には染着可能な染料が見出されていない。商品化するには広範な色相の染料群が必要とされる為、現状では商品化は難しい。ただ、カチオン性のバインダーを併用する方法、あるいはポリエステル繊維を、4級アンモニウム塩共存下アルカリ処理した後、染色する方法などが開発されており、次善の策として広がる可能性もある¹⁾。

一方、生分解性樹脂が開発され、生産量も徐々に増加してきている。これに対応して、天然・生分解性色素や各種高分子添加剤の開発も必要になるものと思われる。

生分解性樹脂であるポリブチレンサクシネートが天然染料であるクルクミンで染色可能である。生分解性樹脂は今後用途開拓が進むと思われる為、それに対応した、天然・生分解性の色素が要求されるものと思われる²⁾。

6.2 分散染料による常圧染色³⁾

上記した様に、現在のポリエステル繊維は、浸染では殆どの場合、130℃（加圧下、オートクレーブ染色機使用）で染色されているが、これが100℃以下で染められるようになれば、大きなメリットが有る。染色機及びその取り扱いが簡易化するほか、染色時のエネルギーコストが低減され、他種族の染料との同時あるいは並行染色が可能となる。これに対応するポリエステル繊維を、一部繊維メーカーが開発・製造しているが、未だ主流となるには至っていない。繊維の物性面での更なる改良も必要であろうし、また、既存の分散染料で完全に対応できるとも思えないので、新たな染料の開発も必要になるとと思われる。

6.3 色素増感太陽電池⁴⁾

色素増感太陽電池は、1971年に、クロロフィルを被覆した酸化亜鉛を hidroキノンを含む電解液に浸漬した系に端を発したと言われている。その後、1991年に、グレッツェルが、ポーラス酸化チタンにルテニウム錯体を吸着させ、ヨウ素系電解質を用いることにより、光電変換効率を約10%と飛躍的に向上させることに成功し、これを機に、世界中で研究が始まった。当初、グレッツェルの成果が再現できず、結果を疑問視する声も出たが、酸化チタン層の、微妙な構造調整にノウハウがあったためと思われる。酸化チタンの粒子系は～20nm、厚さは大略10μmである。

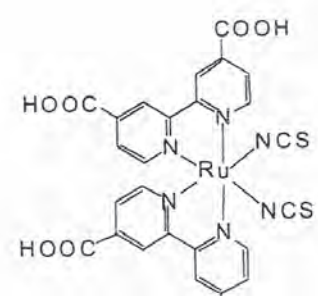
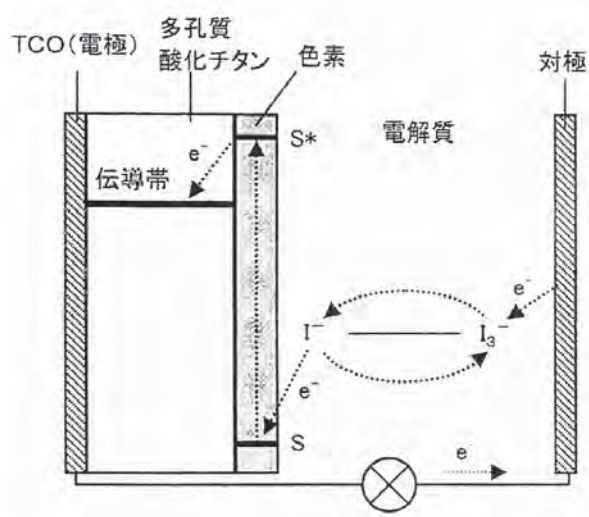


図 6.1 色素増感太陽電池の動作概念図及び代表的な錯体色素

引用文献 山中：「シャープ技報」 Vol 100 No 2 32,33 (2010)

色素増感太陽電池の特徴は、シリコン系に比べ、材料が安価になる可能性が高いこと、塗布・印刷と言った簡単な設備で大面積を製造できること、フィルムを基材とすれば曲面などの形状にも対応できることなどが挙げられる。

色素増感の原理は以下の様である。酸化チタン自体は紫外線しか吸収できないが、吸着した色素が可視光を吸収し、色素の励起電子が酸化チタン（光電極）の伝導体に注入され、電子を失った色素は、共存するヨウ素アニオンから電子を奪って基底状態に戻る。ヨウ素は対抗電極から電子を供給されヨウ素アニオンに戻る。一連のプロセスが繰り返され、結果として光電流（電子の流れ）が発生する。

増感色素としては、当初、ビピリジルカルボン酸のルテニウム錯体が用いられ、その後配位子が種々検討されたが、ビピリジルカルボン酸を上回るものは見出されていない。ルテニウムが高価であることもあり、ルテニウムの代わりに鉄を用いる系も検討されたが良い結果は得られていない。金属を使わない色素についても検討されており、メロシアニンやシアニン色素が検討されたが性能が劣っていた。クマリン系色素の開発も進められ、ルテニウム系色素に迫っている。また、色素の吸収波長域は広いほうが効率が高くなることから、長波長化が進められている。ビピリジルカルボン酸のルテニウム錯体は～800nmであるが、検討されている色素では～900nmのものもある⁵⁾。

また、色素の凝集を防ぎつつ、色素の吸着量を増やす為に、複数の色素を混合することによる効果もあるといわれている。

上記したように、このシステムでは、色素が重要な役割を果たすが、それとともにヨウ素の役割もまた重要なものである。ヨウ素の溶液（溶媒としてニトリル類が使われている）が用いられているが、溶媒の蒸発や、液漏れなど商品化に当たってクリアすべき課題が残されている。ゲル化や固体化など検討されているが効率との兼ね合いで、いまだ不十分のようである。

商品化への道筋としては、最近のエコロジー展示会などで、携帯型音楽機器の電源として利用できることがデモされているが、道半ばというところである⁶⁾。

6.4 医療用色素

医食同源という言葉があるが、医色同源と言うことも言えそうである。人参が体に良いと言われるが、厳密には色素であるβカロテンの効果であろうし、ウコンであればクルクミン色素の効果であろう。漢方薬の

中には染料が相当数含まれており、草木染にも利用されている。藍は古来用いられているが染料（色）であるとともに薬（虫除け）にもなるといわれており、五倍子（タンニン酸）で染色処理された布帛はダニアルゲンを抑制する⁷⁾。

鉄-フタロシアニン染料はアトピーに伴う痒みを鎮めることが確認されている⁸⁾。

またポルフィリン/フタロシアニンやキノキサリン/アントラキノンを用い、光照射による光線力学療法が皮膚（ニキビ）、網膜（加齢黄班変性）の治療や表皮性癌の治療に検討されている⁹⁾。

光によって励起された色素分子がエネルギーの一部を周辺に存在する酸素分子に与え、発生する活性酸素（一重項酸素）を利用する治療法である。活性酸素は繊維染色用染料やエレクトロニクス用色素の耐光性に関しては大敵であり、耐光性を改良する為に多大な検討を行ってきたわけで、大変皮肉なものであるが、関連した知見が多数あるので、これを活用することによって治療法が進歩することを願うものである。

さらに、いまだ動物実験レベルではあるが、シアニン系感光色素が小脳変性症、脳梗塞やアルツハイマー症の改善に効果が認められている¹⁰⁾。

また、心停止後時間が経って機能低下した臓器に対し、該臓器の周辺で、クロレラにより光合成を行うことで機能が改善することが確認された¹¹⁾。

色素を医療の分野で活用することについて今後更なる研究が行われることを期待する。

6.5 波長変換用色素¹²⁾

前記した有機ELでは、3原色表示の手段として、波長変換色素を用いることが検討されているが、農業分野などにも利用するべく検討されている。植物の成長に青色光と赤色光が影響していることが判っている。このため、光源として対応する発光波長を有するLEDランプを用いたり、光源として白色光を用い不要な波長の光をカットするカットフィルムを用いるなどの方法がとられているが、LEDランプが高価であったり、全波長が利用できなかったりして改良が必要とされている。そこで、簡便で高効率な方法として、キノール、オキサゾール、フェナジン、ヒドラゾンアゾなどの波長変換色素を練りこんだ農ビフィルムの開発が進んでいる。紫外光を青色光に、緑色光を赤色光に変換することで、自然光を有効光に変えることが出来、エコロジーの観点からも望ましい。

6.6 高耐久化・高機能化（分子レベルの構造制御による）

今後、有機色素に求められるものは耐久性の大幅な向上と、各種分野における更なる高機能化であり、基本的には高ければ高いほど良いと言える。そのためには、分子レベルでの構造制御が不可欠と考えられる。例えば、色素分子同士の会合・凝集をコントロールすることで、媒体中の色素濃度を上げても濃度消光しない、あるいは活性酸素発生を低下させないようにするなどの高機能化を図ったり、色素分子の近傍に他の化合物の分子を配列することにより顔料並みに耐光性を向上させたり、予想外の機能を発現させることが可能になると考えられる。

例えば、上記した色素増感太陽電池では、光エネルギーを電流として利用するが、植物の光合成では光エネルギーを化学エネルギーに換え炭水化物を合成しており、この為に色素とたんぱく質が巧みに配列されている。

Ru 錯体と Ro 錯体を至近距離に結合させた触媒を用いることにより、太陽光で、CO₂をCOに還元することが出来るようになっている。COからは多くの有機化合物が製造できるので、化学原料として大いに期待されている¹³⁾。このように自然に学ぶことで、思

いがけない機能が発現する可能性があり、今後益々研究される必要が有る。

【参考文献】

- 1) 特開 2008-50733
- 2) (独) 産業技術総合研究所 ホームページ
- 3) 増田・樋口・菱沼：『染色工業』 Vol 45 No 11 534-537
- 4) 標準技術集 色素増感太陽電池の概要
- 5) (独) 産業技術総合研究所 プレスリリース
- 6) Sony Japan 技術情報 Sony's Technology (2009)
- 7) 増山・西川・舟木：『三重県科学技術振興センター研究報告』 No32 46-50 (2008)
- 8) JST News vol 3/No 5
- 9) 戸嶋：慶應義塾大学知的資産センター 技術シーズ紹介 防衛医科大学校 ホームページ
- 10) 林原生物化学研究所 ホームページ
- 11) 山岡（大塚製薬）毎日新聞 9月11日 (2010)
- 12) 吉田 et.al RSP 事業便り 波長変換方フィルム用発光色素の開発と農業への応用研究
- 13) 竹田・石谷：『有機合成化学協会誌』 Vol 67 486～493 (2009)

7 | まとめ及び染料技術の系統図

7.1 まとめ

ここまで染料（色素）技術の変遷について詳細に述べてきたが、大きな流れを纏めてみたいと思う。

人類初の合成染料は1856年パーキンにより発明されたモーブ（アジン染料）であるが、産業としての染料技術の原点は、インジゴや茜（アリザリン）などの天然染料を、高品質で安く、かつ安定的に供給することにあった。

19世紀、塩酸、硫酸、硝酸、苛性ソーダ、アンモニアなどの基礎化学製品が工業的に生産されるようになるとともに、スルホン化、ニトロ化、還元、アルカリヒュージョンなどの化学技術も著しく進歩し、これらの成果の上に、染料技術が開花したと言えることができる。

その後、20世紀後半に至るまで、染料は繊維などを着色する為、多くの改良研究が行われてきた。繊維は、木綿、羊毛、絹など性質の大きく異なるもので、適応できる染料も各々異なっている。また、これら天然繊維に加えてナイロン、アクリル、ポリエステルなどの合成繊維も開発され、それぞれに適した染料が開発された。ただ、ここで必要とされた染料は、基本的にはこれらの繊維を着色する、即ち人間の目に視認されるためのものであった。

技術的に見れば、基本となる色原体の構造において、アントラキノン系からフェニルアゾあるいはナフチルアゾ系へ、さらにはヘテロアゾ系へと変遷した部分も有り、そのまま残った部分もある。また、インダンスレン系やフタロシアニン系のように殆ど変遷しなかった部分も有る。開発された染料の数は膨大な数になるが、基本骨格についてみると、その数はわずかなものであり、150年に亘る長い開発の歴史の中でも、着色力と耐久性を兼ね備えた色原体は非常に限られていることを示しており、先人たちの業績に敬服するところ大である。

このように限られた数の色原体でありながら、溶解性基の有無あるいは数、分子量の調整、置換基の種類、数あるいは分子構造の立体的特徴（例えば平面性など）などを利用して、モディファイすることにより膨大な数かつ多分野に亘る染料が開発できたわけである。ある意味でこれが染料技術の特徴であるとも言える。

新たな色原体を見いだせないことは技術者としては甚だ遺憾なことで有り、今日、極一部の大学において、その試みが継続されていることに一縷の望みを託したい。

この繊維用染料の分野において、日本の染料メーカーは、研究開発・製造・販売が一体となって努力することにより、歴史的に遙かに先行していた欧米メーカーに追いつき追い越すことに成功したが、同時に、アジアメーカーの追撃を受け、円高騰等の外部要因も重なり、今日ではその大半を、彼らに譲ることとなった。

欧米の染料メーカーは、この時点で染料の開発に関して殆どギブアップしたが、日本の染料メーカーは、繊維用染料の開発で培った技術を基に、日本の電気・精密機器メーカーと協力して、エレクトロニクス分野向けに事業展開を図ることが出来た。この分野では、染料の機能に関して、これまで利用されてこなかった機能が注目されるようになった。

これまでのように人間の目に視認される用途とともに、視認されることのない励起電子の利用や、染料の二色性の利用、あるいは繊維用ではどちらかと言えば嫌われた蛍光や燐光さらには活性酸素なども利用することが重要なこととなった。

代表的な例としてフタロシアニン系化合物が挙げられる。50年以上も前に既に合成されていたが、繊維用染料やインキ用顔料としては、色相が劣り、利用されることのなかった化合物が、今日、OPCとして復活したというような事は、他分野では余り例を見ないことであろう。このような事が染料技術開発の特徴として挙げられる。

この様な状況を、表7.1にまとめたので、ご参照頂けると幸いである。

なお、開発には、ROの技術、極微小表面分析の技術、polar aprotic solventの開発、マイクロカプセル技術等々の他分野に於ける技術の進歩の恩恵も大いに受けていることは言うまでもない。

幸い、この分野では、未だ日本メーカーが大きく先行しているが、油断することなく開発を継続することが重要である。

さらに今後の展開として、医療用分野においては、光線力学療法などが開発されているが、これは染料の耐光性にとって最も忌み嫌う活性酸素（一重項酸素）を、あえて発生させて、治療に用いるというものである。これまで、染料の耐光性を高める為に検討してき

たことが利用できるものと考えられ、大変興味深いものである。

これ以外にも、発想を逆転させる事により新しい何かが見えてくる可能性もあり、染料の用途がさらに広

がることを期待したい。

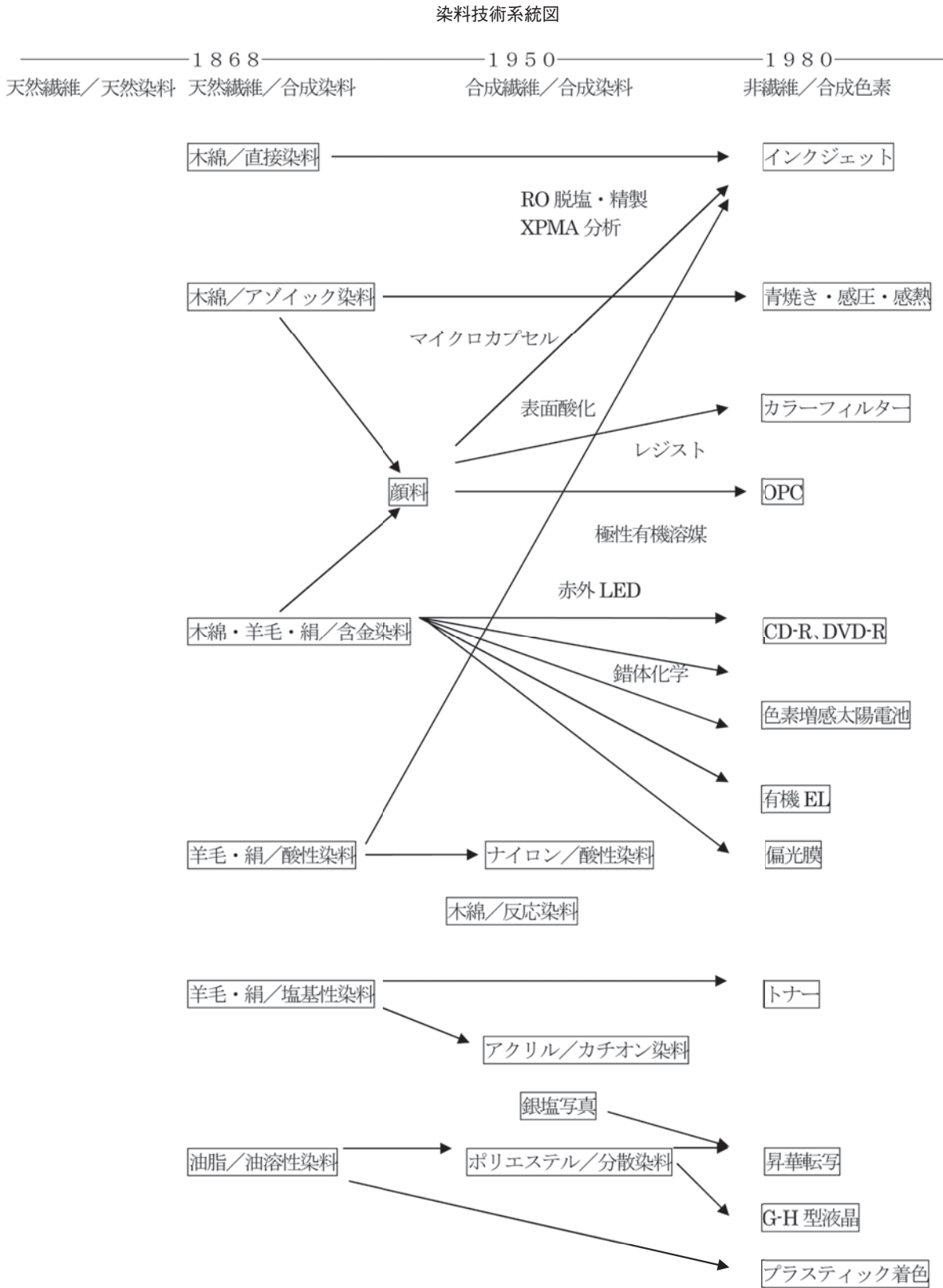
以上述べてきた説明で、染料においては、その技術が単に樹状に進化してきたわけではないということがご理解いただければ幸いです。

表 7.1 数十年以上前に、主として繊維用に開発された色素が今日の新しい分野（非繊維用）に応用された例のまとめ

繊維用	非繊維用	応用のための主な技術開発
酸性染料 直接性染料 フタロシアニン染料 カーボンブラック	インクジェット	染料構造改変による堅牢性の改良 (一部染料は旧来のまま使用) 高度な精製(純度、無機塩) 微粒子の表面酸化・修飾
アゾイック染料	青焼き・感圧・感熱	マイクロカプセル Tg 適正化 ジアゾ成分の対イオンによる安定化
ロイコ染料	感圧・感熱	マイクロカプセル Tg 適正化 顕色剤(フェノール類) 適正化
フタロシアニン顔料 アゾイック染料	OPC	中心金属による光電特性改良 染料構造改変による光電特性の改良
フタロシアニン染料 含金アゾ染料	CD-R、DVD-R、偏光膜	染料構造改変による光熱特性改良及び溶剤溶解性・堅牢性の向上
分散染料(転写捺染) 写真用染料	昇華転写	染料構造改変による堅牢性の改良及び使用樹脂類とのマッチング
塩基性染料	トナー	殆ど旧来のまま利用
蛍光染料	有機 EL 波長変換色素	染料構造改変による耐熱性、発光強度の向上
分散染料 油溶性染料	樹脂着色	使用樹脂類とのマッチング
ポルフィリン	医療用色素	色素の耐光性研究(活性酸素)

7.2 系統図

上記したような染料技術の進展を系統図化した。



7.3 謝辞

今回実施した染料技術の系統化調査ならびに産業技術史資料の所在調査にあたって、多くの方々に、ご支援・ご協力を賜り、貴重な情報、資料、文献、写真などを提供頂いたことに、深く感謝申し上げる次第である。

特に下記の方々には厚く御礼申し上げます。

化成品工業協会 長岡宗男氏

(独) 科学技術振興機構 廣田昭治氏

住友化学(株) 尾村隆氏、植村利次氏

三井化学(株)及び元三井化学(株)

相賀宏氏、加藤公敏氏、松崎頼明氏、西村正秀氏

日本化薬(株)及び元日本化薬(株)

黒澤満氏、石井繁氏、埼玉克彦氏、志村克則氏

三菱化学(株)及び元三菱化学(株)

前田修一氏、伴釵三氏、森嶋高志氏、井上慶司氏

平成 22 年度登録候補一覧

登録対象品名	資料形態	所在地	製作者	製作年	コメント
V 工場	工場建屋	三井化学(株) 大牟田工場	三井化学(株)	1938	日本初の合成インジゴ工場 5階建で最上階で原料を仕込み順次 反応し下階に流れて製品になる珍しい 方式を採用。
中国向け インジゴ缶	包装材	三井化学(株) 技術研修 センター	三井化学(株)	1935 ~ 1941	上記 V 工場で生産したインジゴを中国 に輸出した時に使用した製品容器 デザインが大変ユニーク

用語説明

ここでは、本文を読む上で、参考になる程度の必要最低限の説明にとどめるので、所謂、化（科）学の教科書的には、いささか不正確、不十分な点も多いと思われる。必要に応じて、専門書にあたっただければ幸いである。

* 3原色

印刷物など吸光の場合は、Yellow、Magenta、Cyanであり、3色を混ぜると黒色になる。一方、ディスプレイなど発光の場合は、Red、Green、Blueであり、3色を混ぜると白色光となる。

* 芳香族化合物、脂肪族化合物

芳香族化合物とは、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン（アントラキノン）、チオフェン、ピリジンなどの不飽和環状化合物を表す。化学的には、炭素炭素二重結合（ $\text{—C}=\text{C—}$ 、後記するパイ結合）を有するが、単なるパイ結合の場合には、酸化や付加反応が起き易いのにに対し、環が安定で、二重結合に対する酸化や付加反応は起こり難く、水素の置換反応（ハロゲン化、ニトロ化やスルホン化）が容易である。これらの特性を芳香族性と称する。

いわゆる芳香を有するわけではないが慣習としてこう称されている。

後記するパイ電子の数として、 $4n + 2$ ルールがあり、例としてパイ電子が6個（ $n = 1$ ）のベンゼン環、10個（ $n = 2$ ）のナフタレン環などが挙げられる。

置換基として呼ぶときには、フェニル、ナフチル、アントラセニル（アントラキノニル）、テニル、ピリジルなどと呼ぶ。

脂肪族化合物とは、メタン、エタン、オクタンなどの化合物を表す。なおシクロヘキサンなどを脂（脂肪）環式化合物と呼ぶ。

上記したチオフェンやピリジンのように炭素以外の、硫黄原子（S）や窒素原子（N）を含むものを、特にヘテロ環化合物と呼ぶ。

* 結合

原子・分子間に働く力あるいは相互作用を意味する。強いものから、共有結合、イオン結合、配位結合、水素結合、ファンデアワールス力などがある。共有結合には、シグマ結合とパイ結合がある。

* パイ電子、パイ結合

例えば、炭素と炭素との共有結合には、シグマ電子

とパイ電子が関与する。シグマ電子が関与する結合をシグマ結合と呼び、パイ電子が関与する結合をパイ結合と呼ぶ。シグマ電子に比べ、パイ電子は、反応性が高く、さらに、特定の炭素原子に留まらない性質を有する。代表的な化合物として、エチレンやアセチレンが挙げられるが、より判りやすく説明するならば、例えば、ヘキサトリエン（ $\text{—C}=\text{C—C}=\text{C—C}=\text{C—}$ ）では、パイ電子は各炭素原子の間を自由に移動する。これを非局在化と称し、このような状態を共役系と称する。共役系が長くなればなるほど、低いエネルギー（長波長の光）で電子が活性化される。

前記したベンゼン環は、ヘキサトリエンの両末端の炭素原子が結合して、環を形成したケースであり、6個のパイ電子はどれも等しい（等価である）。

またアセチレン（炭素炭素三重結合）の場合も同様である。

* イオン結合、対イオン

通常、イオン性物質は電氣的に中性である。例えば食塩はNaカチオンとCLアニオンから成り、電氣的には中性である。ジアゾニウム塩はカチオンであり、その対（カウンター）としてアニオンが必要である。通常、塩酸（HCL）中でジアゾ化されるとCLがアニオンとなる。これを対イオンと呼ぶ。染料のスルホン酸はアニオンであり、Naなどのカチオンが対イオンとなる。

* 水素結合

元素は電子に対する親和性において大小があり、これを電気引性度とよぶ。電気引性度の高い元素と水素原子との間に、非常に弱い引力が生ずる。これを水素結合と呼ぶ。具体的には、カルボニル基（ $\text{C}=\text{O}$ ）の酸素原子と水酸基（OH）の水素原子との間、あるいは水酸基の酸素原子と水酸基の水素原子との間などである。水の沸点が同系統の化合物の沸点に比べ異様に高い理由として、水分子間に働く水素結合が挙げられる。セルロースは水酸基が非常に多く、水素結合は直接染料がセルロースに吸着する力の一部と考えられている。

* 配位結合

原子の結合とは、結合軌道に電子の対（即ち2個の電子）が形成されることである。結合を形成する二つの原子の一方からのみ結合電子が供給される化学結合である。例えば、アンモニア分子から水素原子に電子対が供給されアンモニウムイオンが形成されるがこれ

は配位結合である。因みに共有結合では、結合を形成する二つの原子の双方から結合電子が供給される。

*錯体

広義には、配位結合や水素結合により形成された分子の総称である。狭義には、金属と非金属の原子が結合した化合物（金属錯体）を指す。クロロフィル、ヘモグロビンなど生理的に重要な金属キレート化合物や顔料やインクジェットのシアン色に使われている銅-フタロシアニンも錯体である。即ち、分子の中心に金属イオンが存在し、それを取り囲むように非共有電子対をもつ配位子からなるものである。錯体が色素（染料）の場合、配位子を色素（染料）前駆体と呼ぶ。金属錯体は、本文中でも、繊維用染料の他、偏光膜用染料、CD-R用染料、有機EL用発光体（蛍光、燐光）など多くの項目で登場する。

*ファンデアワールス力

電荷を持たない中性の原子・分子間に働く凝集力の総称。双極子あるいは誘起双極子間の相互作用による。疎水結合などで大きな力になる。イメージとしては、水中で油が集まることで安定化するようなことが挙げられる。

*基底状態、励起状態

量子力学的に最も安定なエネルギー状態を基底状態と称する。

色素分子が、光子を吸収すると、その光子が持っていたエネルギー分だけ、高エネルギー状態になる。これを励起状態と称する。光子の持つエネルギーは波長によって異なり、色素は特定の波長の光子を吸収（人間の眼では、この特定の波長の光が減じた残りの波長を感知する）することで、特定の色を有することとなる。光は、赤外線のように波長が長い（800nm～）と低エネルギーであり、紫外線のように波長が短い（～360nm）と高エネルギーである。例えば、赤外線のような低エネルギー、長波長の光を吸収するには、共役系が長いことが必要になる。炭素炭素二重結合のことをメチンと呼ぶこともあるが、赤外線吸収色素には、ポリメチン構造のことが多い。

*一重項、三重項

電子の性質のうち回転の向きをスピンと称する。普通の分子内では、同じ軌道を回って対を作っている2個の電子は、互いに逆向きのスピンであり、互いに打ち消しあっている。この状態を基底一重項と呼ぶ。基

底状態で同じ軌道の中にある2個の電子のうち1個が、励起されて、高エネルギー軌道に移動する場合、スピンの変わらない状態を励起1重項と呼ぶ。この励起1重項状態から、項間交差（あるいは系間交差ともいう）により、励起順位にある電子のスピンの向きが変わった状態を励起三重項と呼ぶ。励起一重項から基底一重項に戻る際の発光を蛍光と呼び、励起三重項から基底一重項に戻る際の発光を燐光と呼ぶ。

*正孔

光などの励起によって、価電子帯の電子が、伝導帯に遷移して、価電子帯に正孔が、伝導帯に電子が形成される。正確な表現ではないかもしれないが、電子の抜けた孔と考えられ、正の電荷を持ち、電子の負の電荷とバランスする。

*ドーパント

元々は、高純度に精製されたシリコン半導体などに意図的に混じる不純物を意味する。添加するドーパントに応じて、p型にしたりn型にしたりしてトランジスタ機能を持たせる。パイ共役型高分子に、ヨースなどをドーブして、導電性を大幅に高めることが出来る。有機ELの場合は、発光層のホスト剤だけでは発光が小さいので、蛍光色素や燐光色素をドーブして、発光を大きくする。

*4級アンモニウム

アンモニア窒素(N)は、置換基の数によって、1～3級アミン及び4級アンモニウムと称する。例えば、Rをアルキル基として、R-NH₂（1級アミン）、(R)₂NH（1級アミン）、(R)₃N（3級アミン）、(R)₄N⁺（4級アンモニウム）である。

*アルキル基の種類

アルキル基とはパラフィン炭化水素（アルカン）から水素原子を1個除いたものを表す。例えば、メタン(CH₄)から水素原子を1個除いたものをメチル基(CH₃)と称する。さらに、メチル基(CH₃)、エチル基(C₂H₅)、ブチル基(C₄H₉)のようなアルキル基を未置換アルキル基と称する。これに対し、クロロメチル基(CH₂Cl)、ヒドロキシエチル基(C₂H₄OH)などを置換アルキル基と称する。また、アリール基(CH₂=CH-CH₃)などを不飽和アルキル基と称する。

*極性基、無極性基

エチル基(C₂H₅)、ブチル基(C₄H₉)、ヘキシル基

(C₆H₁₃) あるいはシクロヘキシル基のようなアルキル基を無極性アルキル基と称し、これに対し、ヒドロキシエチル基 (C₂H₄OH)、シアノエチル基 (C₂H₄CN)、

アセトキシエチル基 (C₂H₄OCOCH₃) など極性の大きな置換基を有するものを極性アルキル基と称する。

国立科学博物館 技術の系統化調査報告 第16集

平成23(2011)年3月31日

- 編集 独立行政法人 国立科学博物館
産業技術史資料情報センター
(担当：コーディネイト・エディット 永田 宇征、エディット 大倉敏彦)
- 発行 独立行政法人 国立科学博物館
〒110-8718 東京都台東区上野公園 7-20
TEL：03-3822-0111
- デザイン・印刷 株式会社ジェイ・スパーク