

染料の昔と今

飯 田 弘 忠
野 口 暁 男

1 はじめに

私達、現代人は、カラフルな生活に慣れてしまって、赤いセーターやブルーのスキーにも、特別な関心をもたなくなってしまうが、古代人の「美しい色」に対するあこがれは、きわめて大きく、染料の獲得に驚くべき努力が払われたのであった。このことは、古代遺跡の発掘によって明らかになっている。たとえば、古代エジプトで発掘された、約 5000年前のミイラには、アイ（藍）で染めた亜麻製の布が巻きつけられていた。おそらく藍染め技術は、インドで発見されたもので、この技術が、5000 年もの昔に、はるばる エジプトまで伝わってきたのである。古代人の美服に対するあこがれは、現代人には想像もできないほど強烈であったのであろう。一方、古代の日本においては、おそらく飛鳥時代に、中国から染色方法が伝えられており、その後、天平、平安時代にかけて染色技術が急激な勢いで発展を遂げている。これらの遺品は、法隆寺、正倉院等に現存しており、染色方法、色調についての詳しいデータも「延喜式」などの古文書により伺い知ることができる。

古代人が、手にすることができた染料は天然染料であり、それもわずか十数種類に限られていた。われわれ人類は、つい 120 年ほど前までは、その数少ない染料で満足せざるを得なかったのであるが、現在では、約 7000 種類もの染顔料が合成され、現代に生きる人々の多様な要求にこたえている。

カラー写真や、カラーテレビジョンでは、三原色の組合わせて多彩な色調を出しているのに、なぜこのように多種類の染料が必要なのであろうか。染料の歴史をひもときながら、その一端をのべることにする。

2 染料と顔料

色素には、染料と顔料とがあるが、着色剤としての本質的な差異はない。着色工程で、一度は水などの溶剤に溶かして着色に用いるものを染料と呼び、固体のまま着色に用いるものを顔料と呼んでいる。したがって同一の化合物が、染料として用いられったり、顔料として用いられったりすることがある。

染料には、天然染料と合成染料とがある。天然染料にはさらに、鉱物性染料、植物性染料、動物性染料の 3 種があり、これらはかつて、きわめて重要な染色原料として使用されていたが、合成染料が発見されるに至って、その需要が減少し、現在では特殊な分野でのみ使用されているにすぎない。

3 天然染料と染色史

3.1 鉱物性染料

人類最古の着色剤は、鉱物性顔料である。今を去る、2~3 万年前の旧石器時代のころ、ベンガラや黄土のような、鉄、マンガンの鉱物（酸化物）が着色剤として用いられていた。この事実は、スペインのアルタミラの洞窟などの、古代文化遺跡に発見された壁画やその他の遺物により証明されている。南洋諸島の土着民は、現在も顔料で身体を着色する習慣があることから、古代人も同様に身体を顔料で直接、着色したと推定してよいであろう。この習慣は、やがて、衣服類の着色へと発展して行く。人類が衣服類を身にまとったのは、永河時代以降と考えられるから、同時代から衣服着色が行なわれるようになったのであろう。

The History of Dyes.

Hirofada IIDA 千葉大学教授（工学部合成化学科）理学博士

筆者紹介 【経歴】昭和 21 年東京文理科大学化学科卒、同 22 年から東京工業試験所で染料の合成を研究、同 42 年から現職。

【専門】有機合成化学。【おもな著書】有機合成化学、培風館（1975）など。【趣味】登山、花作り。【連絡先】260 千葉市弥生町 1-33（勤務先）。

Akio NOGUCHI 千葉県立柏高等学校教諭

筆者紹介 【経歴】昭和 47 年千葉大学工学部大学院卒、同 53 年から現職。【専門】有機合成化学。【趣味】スキー、旅行。【連絡先】277 柏市布施 254（勤務先）。

3.2 植物性染料

人類は、自然の美しい色彩に心をひかれ、果実や花、あるいは草木の葉の液汁を染色に利用し、試行錯誤の繰り返しの途中で、徐々に実用に適するものを選んできた。これが植物性染料であり、天然染料の主流をなしている。その中で、最も重要なのが紺色をした藍である。藍の液汁が発酵を起こして還元され、可溶性の白藍（無色）となり繊維に吸収され、これが空気にふれると酸化されて再び不溶性の藍（紺色）にもどる。この事実を染色に応用したのは、古代のインドや中国の人々であったと伝えられている。この技術が長い年月をかけ、エジプトをはじめ、全世界に広まって行った。また、染め物屋を「紺屋」と呼んだことから藍染めが昔の染色の王座を占めていたことがわかる。藍について重要なのは、アカネ（茜）である。エジプトでは、今から約 4000 年前に、アカネによる染色が行なわれていた。この染色には、ミョウバンなどの媒染剤が必要であり、染色方法も複雑である。古代において、このように複雑な染色が行なわれていたのは驚くべきことである。その他の植物性染料では、ムラサキ、ウコン、スオウ、フシノキ、ベニバナ、タイセイなどが使用された。

3.3 動物性染料

地中海の東部海岸の古代民族は、その地方に産する、ミシュレックスヤブルブラと称する巻貝の液汁を、日光にさらすと美しい赤紫色に変化することを知り、これを染色に応用していた。ことに古代フェニキアの都市、チラス (Tyrus) でこの方法が行なわれるようになったのでチリアン・パープル (Tyrian Purple) と呼ばれている。フェニキア人は、紀元前 12 世紀ころには、このチリアンパープルを、インドやアラビアに輸出していた。また、このチリアンパープルは、ギリシャ、ローマ時代にも、盛んに使用され、アテネやポンペイの遺跡で、この染料をとった巻貝の貝殻が多数発掘されている。このチリアン・パープルで染色されたものは、非常に高価であって、その使用は、王侯、貴族に限られ、記録によるとビザンチン帝位の後継者はポルフィロゼネトス (パープルをまもって生まれた人の意味) の尊称をもって呼ばれていた。これで染色した毛織物の価格は、原料織物の、約 230 倍であったと伝えられている。1907 年に、ドイツの化学者フリードレンダ (P. Friedländer) は、この巻貝について研究し、その 12000 個から、純粋の染料を約 1.5g 取り出した。薄手の衣服 1 着分を染めるのにも、約 2g くらいは必要であるから、この染料が、高価であるのも、うなずける。

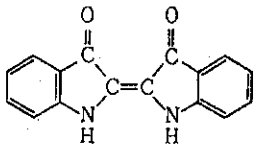
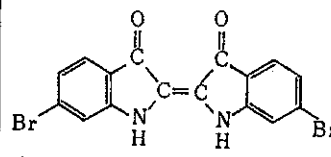
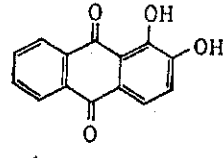
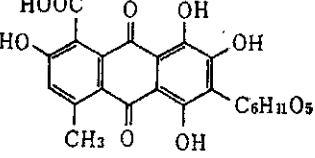
エンジムンというカイガラムシからとった染料に、コチニールがある。メキシコなどにはえている、一種のサ

ポテンに寄生するカイガラムシのメスを捕え、熱湯に入れ、火熱で乾して商品にしたものである。このコチニールを水で抽出した液に、ミョウバンなどの金属塩で媒染した布を浸漬すると紺色に染色できる。

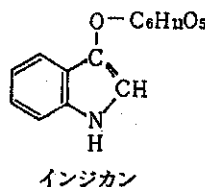
3.4 天然染料の化学構造

代表的な天然染料の構造を表 1 に示した。植物性染料と動物性染料間には類似した化学構造をもつものがあり興味深い。しかし、これら天然染料化合物の多くは、

表 1 天然染料の化学構造

植物性染料	動物性染料
<p>藍</p>  <p>(インジゴ)</p>	<p>チリアン・パープル</p>  <p>(6,6'-ジブロモインジゴ)</p>
<p>アカネ</p>  <p>(アリザリン)</p>	<p>コチニール</p>  <p>(カルミン酸)</p>

動植物中に、そのままの形では存在しておらず、他の物質と化学的に結合して、別の化合物となっている。たとえば、藍染めの染料化合物は、インジゴ (紺色) であるが、藍の葉の中では、インジゴ分子の半分に、ブドウ糖が結合した、インジカンという無色の化合物になっている。藍の葉の色は、葉緑素の緑色で、藍色ではない。藍が枯れると、インジカンが酵素で加水分解され (発酵)、白藍を生じ、これが、さらに酸化されて、インジゴが生成されるので、藍色となる。



3.5 大島つむぎ

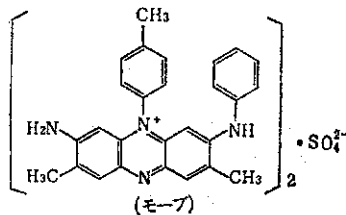
現在なお、使用されている天然染料の代表的なものである。絹糸を、タチシャリンバイの樹皮の煮出液で染めこれを、鉄分を多く含む特有の泥土中で、もみ込み操作を繰り返して、独得の、黒かっ色に染め上げる。つまり植物性染料と動物性染料で染色しているわけである。染色と同時に糸の目方も 2~3 割増加し、手ざわりの良い大島つむぎができあがるのである。

4 合成染料の誕生と発展

4.1 パーキンによるモーブの発見

19世紀の後半になると、近代化学の飛躍的発達により、人類は数千年、あるいは数万年にわたって親しんできた天然染料に、しだいに訣別を告げることとなった。はじめて合成染料が、つくられたのは1856年のことであつた。ロンドンの王立化学校で、ホフマン教授の助手をしていた、イギリスの若き化学者パーキン(W. H. Perkin)は、マラリアの薬キニーネを合成する目的で、アニリンの酸化を研究していたが、目的物は得られずきたない黒かっ色の粉末を得たのみだつた。しかしパーキンの偉大なところは、この粉末の中に少量含まれていた紫色の色素を、見のがさなかつたところにある。彼は、この色素が絹を良く染色したので、これをモーブ(Mauve)あるいはモベイン(Mauvein)と名づけ、工業化に着手し、1857年にはPerkin and Sonsという会社を設立し、モーブの生産を開始した。この偶然の発見こそ、近代化学史に特筆すべき出来事であり、これを契機として合成染料は、勃興の機運をつくることとなった。もちろんこの染料は、その後の染料合成の発展によって、歴史上のものとなつてしまつたが、ベンゼンの化学構造がわかつていなかった

当時としては驚くべき発見である。ケクレ(von S. A. Kekulé)によつてベンゼンの六員環構造が提案されたのは、



1865年、パーキンのモーブ発見後、9年目のことであつた。このころは、人類の科学的英知が泉のようにわき出しはじめた時代であつて、科学者にとっては、最もはなやかで、最も幸福な時代であつたといえよう。この当時の化学史が表2である。

表2 化学工業のあけぼの

年代	人名	技術内容	備考
1782	ワット	蒸気機関	産業革命
1791	ルブラン	ソーダ製造法	
1792	マードック	ガス燈	化学革命
1824	アスプジン	ポルトランドセメント	
1831	フィリップス	接触硫酸	石炭化学工業の開始
1834	ルンゲ	コールタールからアニリンの発見	
1846	ゾブレロ	ニトログリセリン	合成染料の誕生
1855	ルンドストロム	安全マッチ	
1856	パーキン	モーブ(アニリン染料)	
1868	リーベルマン	アリザリン合成	
1880	バイエル	インジゴ合成	

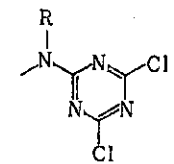
4.2 合成染料のあゆみ

1868年、グレーベおよびリーベルマン(Graebe, Liebermann)は、アカネの成分がアリザリンであることをつきとめたのみならず、アントラセンからアリザリンを合成することにも成功した。これこそ、天然染料を人工的に合成した最初のものである。

1864年、ドイツの化学者グリス(P. Gries)は、今日、染料合成の重要反応の一つである、ジアゾ化およびカップリングの反応を発見した。これは、合成染料の大部分を占めているアゾ染料発見の動機となつた。

1880年、バイエル(Baeyer)は多くの費用と時間を費し、遂に天然藍の成分であるインジゴの合成に成功した。この発明は、インドの藍栽培に多大な打撃を与えたのであつた。

パーキンによるモーブの発見以来、ちょうど100年後の1956年、I. C. I.社からの最初の反応染料として、プロシオン染料が発表された。反応染料とは、染料と繊維とを化学反応によつて結合させようとするもので、従来、主として物理吸着力に頼つていた染色を、化学結合力にかえることにより、染着力の強固な染色が可能となつた。プロシオン染料が発表されてから20数年経た今日、反応染料ははなばなしい発展を遂げており、染料の諸々の分野への応用がはかられてきている。さて、モーブ発見以来の発見、発明をふり返つてみよう。簡単に記すと表3のとおりである。



(プロシオン染料)

表3 主要な合成染料の発明、発見

年代	発見者	発見事項・名称
1856	W. H. Perkin	モーブ(Mauve)の合成
1856	P. Gries	ジアゾ化; 1864年カップリング反応の解明
1868	Graebe and Liebermann	アリザリンの構造決定, 合成
1874	H. Caro	エオシンの合成
1876	H. Caro	メチレンブルーの合成
1877	O. Fischer	マラカイトグリーン合成(最初の緑色染料)
1880	A. Von. Baeyer	インジゴの合成(藍)
1884	Böttiger	コンゴレッドの合成(直接染料)
1893	R. Vidal	ビダルブラックの合成(硫化染料)
1901	R. Bohn	インダンスレンブルーの合成
1928	Dandridgeら	フタロシアニンの発見
1929	P. Kraus	蛍光増白処理の発明
1956	I. C. I.	反応染料の合成(新しい染色機構)

5 染料の種類

いまや、人類は7000種類もの合成染料や顔料を使用し、思う存分に色彩を楽しんでいる。なぜこのような多

種類の染料が製造されるようになったのであろうか。次のような原因が考えられる。

5.1 多種類の繊維

合成繊維の出現によって、われわれは次のような多種類の繊維を使用するようになった。

セルロース系 麻, 綿, ビスコース
 ポリアミド系 羊毛, 絹, ナイロン
 ポリエステル系 テトロン, 酢酸人絹
 ポリアクリロニトリル系 アクリル

これらの繊維は、それぞれ染色性に差がある。たとえば羊毛によく染まる染料も綿やテトロンには染まりにくいし、同じセルロース系繊維のうちでも、麻は染まりにくく、ビスコースは染まりやすいというように微妙である。つまり、それぞれの繊維に適した染料が必要となってくる。

5.2 多様な染色方法

糸や布を染色浴に浸漬して染める場合（浸染）と、型を用いて布に模様染めする場合（捺染）では、染色条件に大きな差があるから、それぞれに適した染料が必要となる。

5.3 染料部属の多様性

たとえば、綿用の染料にも、直接染料、建染染料、硫化染料、ナフトール染料、反応染料などがあり、これらの部属は、それぞれに適した染色方法が必要である。直接染料と建染染料は混ぜて使用することはできない。したがって各染料部属ごとに、黄～緑の各色をそろえなければならないのである。

5.4 視感覚の鋭敏さ

人間の眼はきわめて鋭敏で、識別できる色の数は数千にもなるといわれている。また人それぞれに好みが異なり、これが多種類の染料を必要とする根本原因である。

5.5 その他

染料各社の独自開発による種類増加や、用途の増加、合成技術、装置の向上などがあげられよう。

6 染料の分類

6.1 色による分類

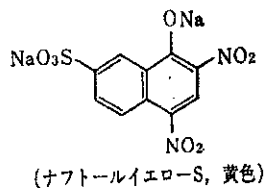
色で分類すると、黄、橙、赤、紫、青、緑、かっ色、黒に分けられ、なかでも、青、かっ色、黒で、使用される全染料の8割くらいを占めている。黄、赤などの鮮やかな色は、全体からみれば少量なのである。

6.2 染色方法による分類

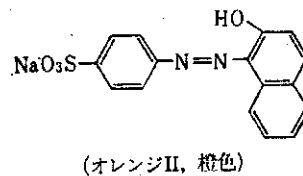
染料には水に溶けて、直接、繊維に染まるものもあれば、媒染剤により発色、色止めをするもの、水に溶けないために還元可溶化して使用するもの、繊維上で発色するもの等がある。これら染色方法のちがいにより大別し

表 4 化学構造による分類例

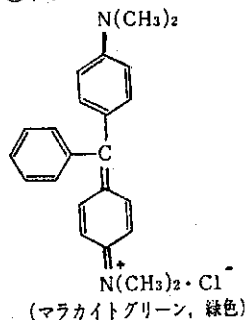
①ニトロ染料



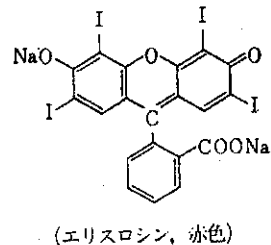
②アゾ染料



③トリフェニルメタン染料



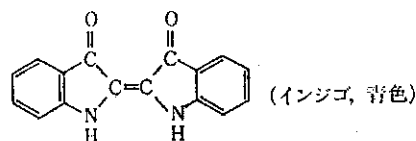
④キサンテン染料



⑤アジン染料



⑥インジゴ型染料



てみると、直接染法、媒染染法、還元染法、発色染法、分散染法の五つになる。

6.3 化学構造による分類

染料を合成する立場からみると、化学構造の類似性から分類するのが、はるかに便利である。その代表的な例を表4に示す。

いずれの分類でも、多種多様な染料を完全には分類しきれないが、約7000種の合成染料を収録したカラーインデックス (Color Index) では染色法および化学構造による分類を併用して、使いやすいように工夫している。

7 染料工業の最近の動向と諸問題

19世紀末の染料の製造は、きわめて有利な事業であったので、当時の先進国においては、新染料の発明に多大の努力を傾注し、基礎研究から製造技術にわたる広範な分野で急速な進歩をとげた。これが基礎となって、染料工業は、新発明の染料を加えつつ、内容の変遷を行ないながら順調に成長してきた。人類の色に対する欲望が、染料工業のみならず今日の化学工業を生み出したと見ることができよう。

日本における染料工業は、繊維工業の発達とともに成

表 5 日本の合成染料生産の状況 (単位: トン) 通産省化学工業統計

染料種属	1969年	1972年	1975年	1978年	染色法	適した繊維
直接染料	7,671	7,822	2,969	3,905	直接染法	綿, 人絹, 麻
酸性染料	3,714	4,790	2,680	2,628	直接染法	羊毛, 絹
塩基性染料	3,115	4,643	4,885	5,423	直接染法	絹, アクリル繊維
媒染・酸性媒染	2,919	3,540	1,848	1,696	媒染染法	羊毛
硫化・硫化建染	6,711	7,070	3,915	5,474	還元染法	綿, 麻
建染染料	2,325	2,337	1,809	2,034	還元染法	綿, 麻
ナフトール(下漬)	2,090	1,962	700	795	} 発色染法	綿, 人絹
ナフトール(顔色)	2,695	4,204	2,631	3,065		
ラピッド染料	262	482	302	280	発色染法	綿
分散染料	6,397	11,327	10,144	13,402	分散染法	合成繊維
蛍光染料	8,036	9,668	6,117	8,346	各種あり	各種繊維
反応染料	559	2,211	2,362	3,623	(共有結合生成)	綿, 麻
有機溶剤溶解	976	2,297	1,409	2,772		各種繊維
その他染料	535	857	668	927		各種繊維
計	48,005	63,210	42,440	54,384		

長してきた。最近では、ほとんどの種類を国産化しており、生産量も増大してきた(表5)。なかでも、分散染料や、反応染料の伸びが著しい。これは合成繊維が主流を占めるようになったことと、耐久性のある反応染料の開発が進んできたためであり、染着力に難のある直接染料は減少傾向にある。日本では、1972年に生産63000トンに達したのをピークとして、下降したのは、1973年の石油ショックによる不況の影響を染料工業も大きく受けていることを表わしている。なお、世界の染料生産も1973年以後、下降しており、最近の染顔料の生産量の順位は、アメリカ、西ドイツ、ソ連、日本、中国の順となっている。

染料工業には、上質の水が必要である。ところが最近ではこのような工業用水が得られにくくなっている。また、排水は染料で汚染されており、環境保全上、排水処理が重要になってきており、法的規制も強化されている。日本の染料工業の、公害防止に関する設備投資は、染料工業の全設備投資の半分近くにもなっている。このようなことから水をなるべく使わない染色方法の研究が盛んであり、その一例として昇華転写捺染がある。昇華しやすい染料を紙に印刷し、これを布に重ねて加熱し、紙上の染料を昇華によって転写するものである。この方法によると、工業用水をほとんど必要としない。

また、最近では、化学物質の安全性に関する意識が高まってきており、有害物質への規制がきびしくなっている。以前は染料の原料として重要だった、 β -ナフチルアミンやベンジジンの製造は中止され、鉛、カドミウム、

クロムを原料とした顔料も、特殊なものを除き製造されなくなった。

8 おわりに

日常、われわれが愛用している品物にも、思わぬ形で染料が使用されている。たとえば高価な毛皮の毛も、部分的染色がなされているものが多い。またピンクがかった真珠は、天然真珠でそろえるのは容易ではないので染料で染色しているものが多い。

このようにわれわれの日常生活に深く入りこんでいる染料であるが、新製品への、あくなき追求は今後もつくことであろう。

最近、色の深い、アゾ系の顔料が、光導電性物質として非常に有望であることがわかってきており、感光材料として電子複写機をはじめとする情報産業分野への応用が期待されている。

新製品、新染色法などの開発はもとより、新用途の開発にも注目してゆきたい。

参考文献

- 1) 江森, 大山, 深尾編, 色, 朝倉書店(1979).
- 2) P. Rys, H. Zollinger, ツェリンガー染料化学(訳), 丸善(1972).
- 3) 日本学術振興会染色加工第120委員会編, 新染色加工講座, 全13巻, 共立出版(1971).
- 4) 有機合成化学協会編, 染料便覧, 丸善(1970).
- 5) 赤松, 化学教育, 26, 43(1978).
- 6) 化成品工業協会, 染料と薬品, 24, 167(1979).