

### ◇ 蛍光顔料とは ◆



- ・蛍光(フォトルミネッセンス)とは  
定義、メカニズムなど
- ・蛍光顔料について  
昼光蛍光顔料と夜光蛍光顔料、一般色顔料や蛍光染料、蛍光増白剤との違い
- ・昼光蛍光顔料の主な製法  
蛍光顔料の作製方法、特性、使用例
- ・昼光蛍光色の応用・展開  
様々なスポットで使用される昼光蛍光の紹介

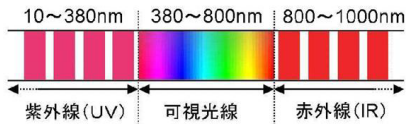
### 蛍光とは

物質にはエネルギーを吸収すると、そのエネルギーを光で放出するものがある。

この発光現象を一般にルミネッセンス(ルミネセンス)と言う。

ルミネッセンスは、様々な種類がある(次項)。

蛍光は、光(主に紫外～可視光)のエネルギーを吸収(励起)し異なる特定波長の光(可視光)として発光するものでフォトルミネッセンスの一種として知られる。



### 蛍光とは

#### ▼ルミネッセンスの種類

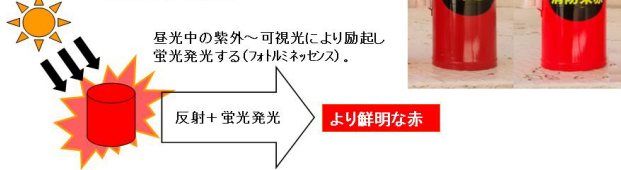
種類	刺激(励起)源	例
フォトルミネッセンス	紫外線、可視光線、赤外線	蛍光、燐光(蓄光)
エレクトロルミネッセンス	電圧	LED、有機EL、無機EL
化学ルミネッセンス	化学変化(酸化反応)	白リン(青緑色発光)、サイリウム
生物(化学)ルミネッセンス	生理的吸収(酸化酵素反応)	ウミホタル、ホタルの発光
放射線ルミネッセンス	$\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 線、中性子線	シンチレーター( $\text{CaF}_2$ ・ $\text{CsI}$ )
X線ルミネッセンス	X線	X線蛍光体
カソードルミネッセンス	電子線	蛍光・燐光体、ブラウン管、燐灰石
熱ルミネッセンス	熱	温度上昇に伴う発光(ホタル石、硫化物系蛍光体)
音化学ルミネッセンス	音波、超音波(1kHz~2MHz)	音の刺激による化学反応(ルミノールの酸化反応)
摩擦ルミネッセンス	摩擦、ひずみ、破壊による発光	氷砂塵、ZnS

### 蛍光とは

一般色の場合...

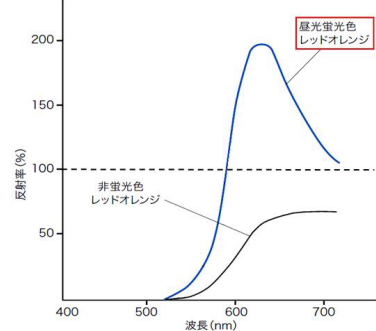


蛍光色では...



### 蛍光とは

一般色と蛍光色の分光反射率の違い

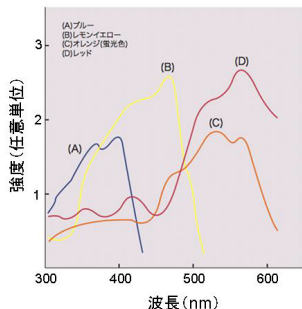


非蛍光色(一般色) : 通常反射 → 反射率は100%以上になることはない  
 蛍光色 : 通常反射 + フォトルミネッセンス → 100%以上になる

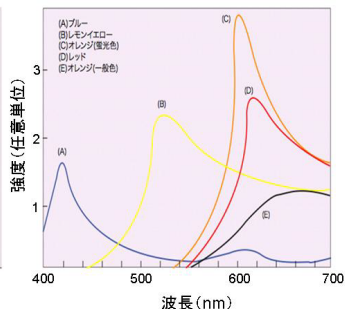
### 蛍光とは

#### ▼各蛍光色の分光分布

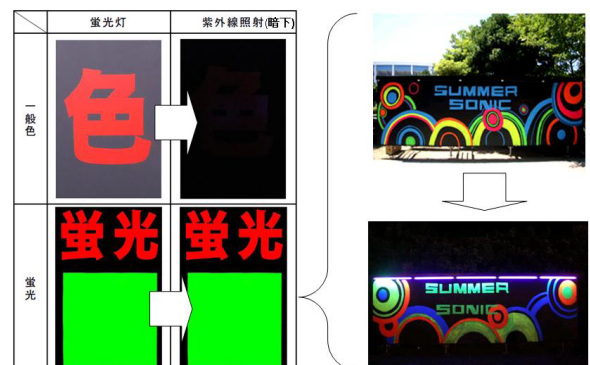
励起スペクトル



発光(蛍光)スペクトル



### 蛍光とは

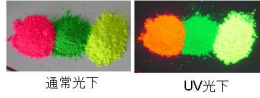


可視域以外に紫外域にも励起帯を有するので  
 暗下においても、UVランプ(ブラックライト)照射により発光・発色が見られる。

蛍光顔料(昼光蛍光顔料と夜光蛍光顔料)

昼光蛍光顔料

有機物(組成は後述)  
通常光下で鮮やかな発色をなす。  
光による刺激で輝度が向上する。



通常光下 UV光下

夜光蛍光顔料

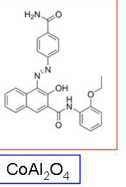
主に無機物。有機物のものもある。  
通常光下で白(又は透明)~薄黄色で、  
特定波長の光を励起源とし、  
暗がりで見える。LED照明、ブラウン管等に  
使用される無機蛍光体(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:S:Euなど)、  
および蓄光体(ZnSなど)。

蛍光顔料

一般顔料  
(一般色)

有機顔料 : 例 ピグメントレッド170(赤色)

無機顔料 : 例 コバルトブルー(青色)



一般顔料は、顔料自体が化合物(水・油に不溶)

一方、“**昼光蛍光顔料**”という化合物・分子は存在しない。

蛍光染料を不溶化させる加工処理により作製する。

蛍光染料を**合成樹脂**に固溶化した後、  
粉砕し微細化したもの(水・油に対して不溶化)。

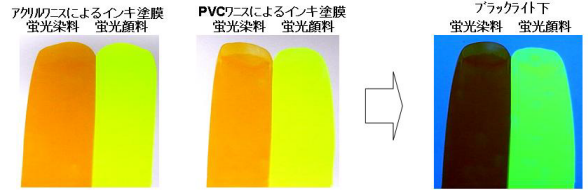


濃度消光により  
発色していない

染料が樹脂に染着され  
鮮やかに発色している

顔料化により、蛍光染料には無い耐久性(耐光性、耐薬品性、耐熱性など)や  
発色性を有する蛍光色素となる。  
顔料は、蛍光染料と**合成樹脂(基体樹脂)**の種類・組み合わせにより  
性能が異なってくる。

蛍光染料の多くは、インキワニス樹脂との親和性が乏しく蛍光発色しない一方、  
昼光蛍光顔料は、既に相性の良い樹脂に包まれているので、元から蛍光発色を成している。



PVCワニスによるインキ塗膜 常光染料 蛍光顔料

蛍光染料の種類によっては、ワニス樹脂と相性の良いものもあり、  
ある程度発色をなすが、耐光性等の耐久性は蛍光顔料と比べると  
遙かに劣る。→

耐光性試験後  
(屋外2日相当)

▼高分子樹脂への染色性(相性)

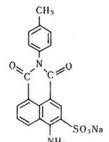
○:適 △:やや適 ×:不適

	木綿・麻類	絹・羊毛	レーヨン	アセテート	ナイロン	ビニロン	ポリエステル	アクリル	ポリ塩化ビニル	ポリウレタン	ポリプロピレン	ポリエチレン
直接染料	○	○	○	×	△	△	×	×	×	△	×	×
酸性染料	×	○	×	×	○	△	×	×	×	○	×	×
塩基性染料	○	○	○	△	△	×	×	○	×	△	×	×
分散染料	×	×	×	○	○	○	○	○	○	○	△	△
建築染料	○	×	○	×	△	○	×	△	×	△	×	×
反応染料	×	○	×	×	○	×	×	×	×	×	×	×

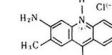
蛍光顔料に使用される蛍光染料には、主に酸性染料、塩基性染料、分散染料がある。

▼蛍光染料の分子構造式一例

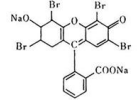
brilliant sulfoflavine FF  
(C.I.56205)  
昼光下の色:黄色  
蛍光色:緑~黄緑



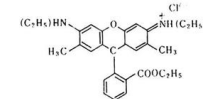
basic yellow HG  
(C.I.46040)  
昼光下の色:黄色  
蛍光色:緑~黄



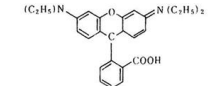
eosine  
(C.I.45380)  
昼光下の色:赤  
蛍光色:黄~橙



rhodamine 6G  
(C.I.45160)  
昼光下の色:赤  
蛍光色:黄~橙

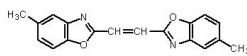


rhodamine B  
(C.I.45170)  
昼光下の色:ピンク  
蛍光色:橙~赤



蛍光増白剤も蛍光染料の1つである。

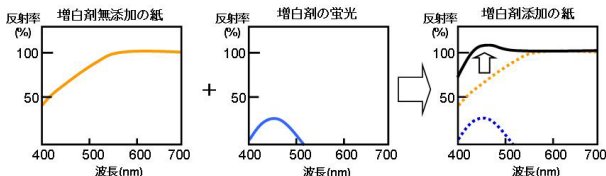
Fluorescent Brightener 135  
(C.I.45152)  
昼光下の色:無色  
蛍光色:青



蛍光増白剤とは、天然物・合成物中の  
黄褐色不純物および劣化による黄ばみの原因  
である短波長の吸収を、「青色光」で補い  
「より白く」見せる染料。

光の反射率を向上し、可視部全波長に渡り反射率が均一化することで黄色感を感じさせない効果。

↓ 反射率の変化による増白のイメージ



短波長(青)の光が吸収  
されるため黄ばんで見える。

青の光がプラスされるため短波長の  
欠損部分が修正され増白する。

▼蛍光染料とは?

共役二重結合を有する**不飽和化合物**や、**ベンゼン環・ヘテロ環**などの**π電子**を有する化合物に**蛍光性が大きいものが集中している**。

多くのπ電子を持っているため、光により励起されやすい構造・電子状態を有する。

光に対し応答性に富んでいる。

光に対し非常に不安定な有機化合物。

▼蛍光染料について

- ・芳香族化合物の蛍光性は大きいですが、ベンゼン核の数が多くなるほど蛍光能は増す。
- ・分子構造も、ねじれたものより平面構造をとるものに蛍光性が見られるようである。
- ・分子中に大きな原子を持たない方が蛍光能は大きい。これは大きな原子である程、振動エネルギー等の熱エネルギーとして散逸しやすくなるためである。

▼昼光蛍光顔料の一般的な製法

- ・蛍光染料を各種、相性の良い合成樹脂に均一に溶解・染着させる。
- ・合成樹脂 → メラミン樹脂、芳香族スルホンアミド樹脂、スチレン-アクリロニトリル樹脂、アクリル樹脂、及びそれらの共重合体など



昼光蛍光顔料の主な作製方法

- 付加縮合塊状樹脂粉砕法 (当社F系顔料)
- 懸濁・乳化重合法 (当社S系顔料)
- 付加縮合分散法 (当社BO系顔料)



○当社F系顔料

基体樹脂:メラミン-芳香族スルホンアミド共縮合体  
製法:付加縮合塊状樹脂粉砕法

メラミン及び芳香族スルホンアミドをホルムアルデヒドにより共縮合させると同時に、蛍光染料を添加・染着させる。その後、粉砕工程を経て粉末蛍光顔料を得る。



F系顔料の特徴

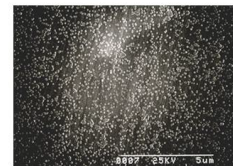
粒子形状:不定形または球形粒子(粉末)  
平均粒径:3~5 μm  
用途:塗料、テープ、シルクスクリーン、グラビア、フレキソ、樹脂(PP・PET)溶融着色等



○当社S系顔料

基体樹脂:スチレン-アクリロニトリル共重合体  
製法:懸濁・乳化重合法

スチレン及びアクリロニトリルモノマーを水中にて重合させると同時に、蛍光染料を添加・染着させる。その後、ろ過工程を経て球状昼光蛍光顔料水分散体を得る。



S系顔料の特徴

粒子形状:球形粒子(水分散体)  
平均粒径:0.1~1.0 μm  
顔料分:30~50%  
用途:捺染、シルクスクリーン、浸染、紙コーティング、顔料タイプ水性蛍光ペン



※ホルムアルデヒドフリー  
(ノンホルムアルデヒド)



○ 当社BO系顔料

基体樹脂: メラミン-芳香族スルホンアミド共縮合体  
製法: 付加縮合樹脂分散法(ワニス分散法)

メラミン及び芳香族スルホンアミドをホルムアルデヒドにより共縮合させると同時に、蛍光染料を添加・染着させる。



その後、

- ・ ワニス中に分散、練合し、昼光蛍光顔料ワニス分散体を得る。→平版印刷インキ
- ・ またはUVオリゴマー中に分散、溶解し、昼光蛍光顔料UVオリゴマー溶解体を得る。→UV印刷インキ

BO系顔料の特徴

粒子形状: 球形粒子(ワニス分散体)  
平均粒径: 1 μm以下  
顔料分: 50%  
用途: 平版印刷インキ、UV印刷インキ



現状、球形水分散体以外の蛍光顔料は、ホルムアルデヒド含有タイプが主流である。

発がん性(IARC)、製造環境(ACGIH)、各種法規制・自主規制(厚生省令第34号;繊維製品、厚生省告示370号;おもちゃ、建築基準法;シックハウス、NL規制;印刷等)など、ホルムアルデヒドを取りまく環境は厳しくなりつつある。



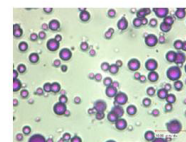
ホルムアルデヒドフリー粉末蛍光顔料の開発も行っている。

ホルムアルデヒドフリー粉末昼光蛍光顔料(当社SX系顔料)について

基体樹脂: アクリル系共重合体  
製法: 懸濁重合法

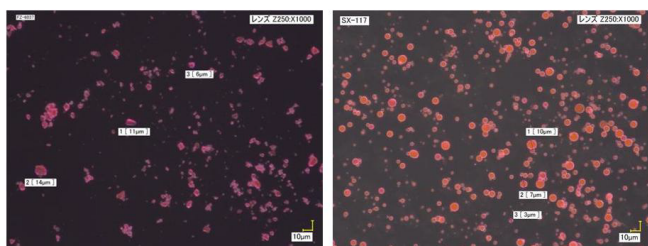
特徴

粒子形状: 球形粒子(粉末)  
平均粒径: 4~5 μmなど



用途: 水性塗料、シルクスクリーンインキ、紙コーティング、樹脂溶融着色、フレキシインキ、シュリンクフィルム用グラビアインキ等

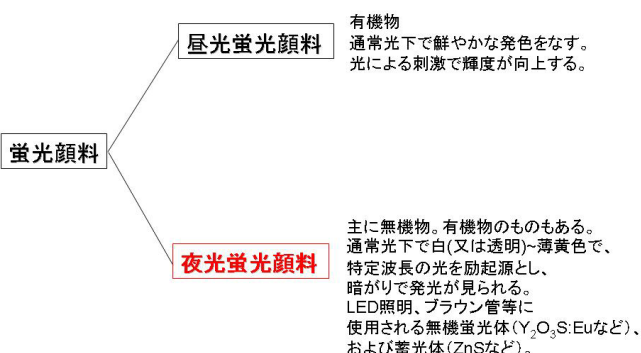
▼F系不定形粉末顔料とSX系球形粉末顔料の粒子形状比較



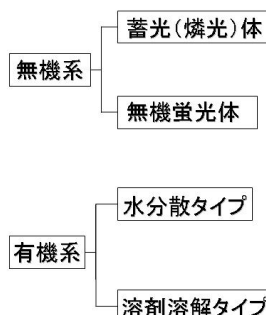
▼主な昼光蛍光顔料用途一覧

顔料タイプ	用途
F系顔料 (粉末メラミン系樹脂顔料)	油性・水性塗料、テープ、シルクスクリーン、PP・PET樹脂溶融着色、グラビアインキ、フレキシインキなど
S系顔料 (水分散ステレン-アクリロニリル系樹脂顔料)	捺染、浸染、シルクスクリーン、紙コーティング、顔料タイプ水性蛍光ペンなど
BO系顔料 (ワニス分散メラミン系樹脂顔料)	平版印刷インキ、UV硬化型印刷インキなど
SX系顔料 (粉末アクリル系樹脂顔料)	水性塗料、シルクスクリーン、紙コーティング、シュリンクフィルム用グラビアインキ、樹脂溶融着色、フレキシインキなど

蛍光顔料(昼光蛍光顔料と夜光蛍光顔料)



▼主な夜光蛍光顔料



○蓄光(燐光)体

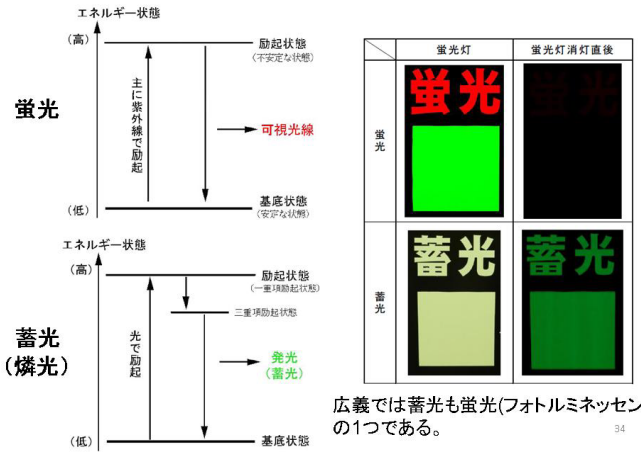
ZnS系、SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>系(長残光)が知られる。  
母体金属化合物・付活剤などの原材料を焼成して合成される。  
微細化することで夜光蛍光顔料として使用される。  
紫外～可視光により励起・発光する。



蓄光体は、光照射を止めてもしばらく発光が続く。

特徴:

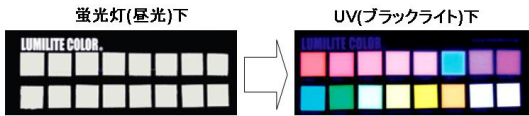
- 粒子形状: 不定形(粉末)
- 平均粒径: 15μm以上 (機械的に微粒子化すると発光性悪くなる。)
- スクリーン印刷、刷毛・ローラー・スプレー塗装などが可能
- 使用例: 時計の文字盤、避難誘導標識など



広義では蓄光も蛍光(フォトルミネッセンス)の1つである。

○無機蛍光体

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu(赤)、ZnS:Ag,Al(青)、ZnS:Cu,Al(緑)など  
通常、ブラウン管やLED等の蛍光発光物質として使用されるものである。  
母体金属化合物・付活剤などの原材料を焼成して合成される。  
微細化して夜光蛍光顔料として使用される。



励起帯は可視光域になく、紫外域にもつので、昼光下では無色で、UV光下で発光発色する。

特徴:

- 粒子形状: 不定形(粉末)
- 平均粒径: 10μm以上 (機械的に微粒子化すると発光性悪くなる。)
- スクリーン印刷、刷毛・ローラー・スプレー塗装などが可能
- 使用例: アート、セキュリティ

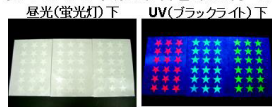


○有機系 水分散タイプ

エマルジョンに蛍光増白剤などのインビジブル蛍光染料を染め付けたもの。

特徴

- 粒子形状: 球形
- 平均粒径: 0.1μm
- 使用例: アート、セキュリティ (遊園地の再入場ハンドスタンプインク等)



○有機系 溶剤溶解タイプ

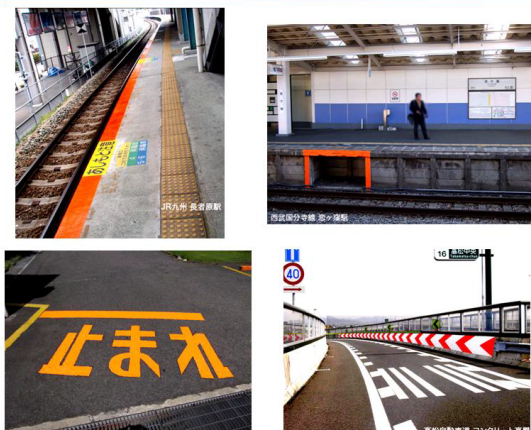
インビジブル蛍光染料を溶剤に溶解させたもの。

使用例: アート、セキュリティ、工程管理 (ハガキの不可視バーコードインク等)



有機系/無機系別 蛍光顔料の長所・短所

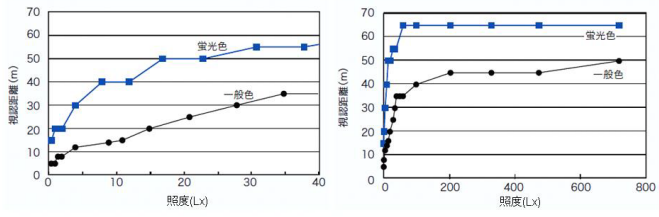
蛍光顔料	長所	短所
有機系(昼光・夜光)	加工(塗料・インキ化・印刷など)し易い、色鮮やか(発光輝度が高い)	耐光性劣る
無機系(夜光)	耐光性良い	高価格、塗装(印刷)方法が限られるものが多い、透明性低い



蛍光色

一般色

一般色と蛍光色の視認性比較



蛍光色は一般色と比較して光照度の高い時はもちろんのこと、低照度時でも良好な視認性を有している。



ヘリサイン

災害時や緊急時に救援物資を搬送するヘリコプターが、現在地または目的地を判別するために、役所や学校、消防署など公共施設の屋上に施設名称を塗装する『対空表示』に蛍光塗料の使用が広がっている。

江東商業高校 ヘリサイン

ヘリポート



夜明け、夕暮れ、曇天、雨天、スモッグ、煙、粉塵等の視界状況の悪い時でも見えやすいといった特長があるので、飛行中のヘリコプターからの確認に適している。

以上