

螢光染料

住友化学工業KK* 小池 栄 二**

1. 概 論

螢光染料が生れてからすでに20年以上を経過し、わが国においても、昭和26年以來工場生産せられて、その毎年の生産量、消費料は全染料の10%を超過し、名実ともに一種属の染料としての地位を築いている。この染料は螢光白色染料、螢光増白剤などとも呼ばれ、それ自身無色または淡黄色の染料で、この染料により染色すれば、紫外線を吸収して青色の螢光を発生し、繊維の白度を向上する。その増白原理が面白いばかりでなく、新製品の開発という面からみた技術管理上、経済上いろいろ目新しい事例が多い。昭和26年～28年の生産開始後間もない頃に、その需要見透しが論議せられたが、この染料の将来は必ずしも明るいとはいえなかった。当時螢光染料は白モメンに対してのみ使用せられ、使用量は染めるべき繊維重量に対してわずかに0.01%以下であったので、年間総需要量は25トン程度と考えられていた。その後品質の改良により、繊維に対して、0.3%（実に当初の30倍）近くまで使用せられるようになり、用途の拡大（紙、合成洗剤）とあわせて、今日ではその年間の消費、生産量は4000トンに達している。品質の変化改良を伴うときは、費消費の予想は全く困難であることが認められた。

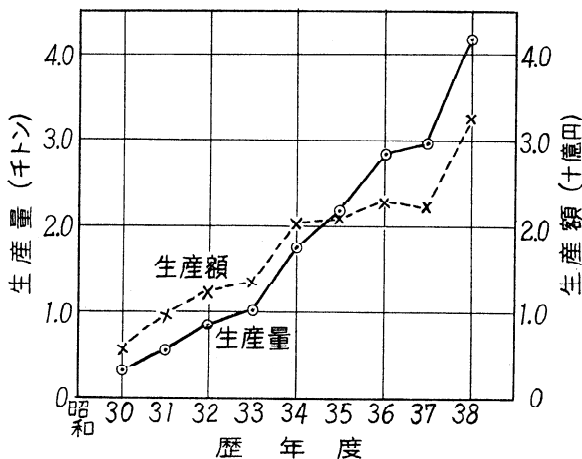


図 1 日本における螢光染料の生産量および生産額

* 大阪製造所，大阪市此花区春日出町278
 ** 応用研究部長 工博

1937年頃、I. G. 染料研究陣が、紫外線吸収剤として繊維の保護のために試用したのに端を発し、化学漂白はややもすると繊維を損傷するが、螢光染料によるときは単に光学的に白さが増すので、繊維のためにも望ましいと考えられ、物にここ7～8年の間に一段と用途が拡大して来た。冷手で洗たくするアジア人には、純白色はな

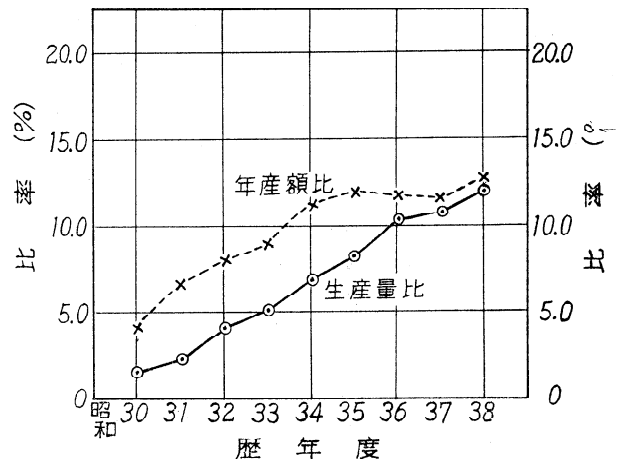


図 2 螢光染料の全染料に対する生産比および生産額比

かば信仰的に尊重せられ、螢光染料は特別に歓迎せられるにわかに消費が増大し、その研究は日本で急速に進展しつつある。

螢光染料の増白原理は、目にみえない紫外線を吸収して、可視光線にかえて放射するのであるから、紫外線のない普通の人工光線電燈のもとではその効果はほとんどない。螢光染料で染色せられた布は、可視部において普

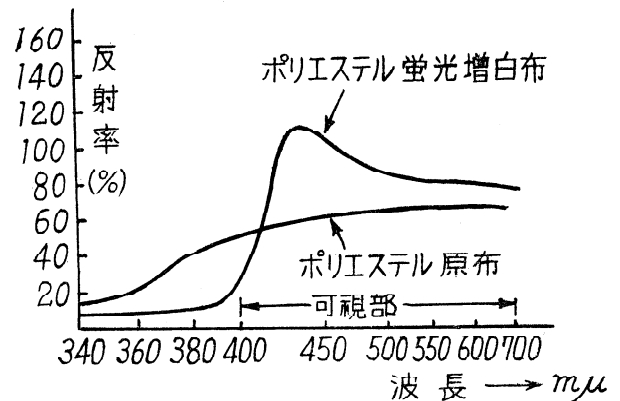


図 3

通の光を反射するばかりでなく、これに紫外線が可視光線に変化して加わるので、ときには可視部についてみると入射光よりはるかに強い光を放出する。これを図示すると、図3および図4のとおりである。

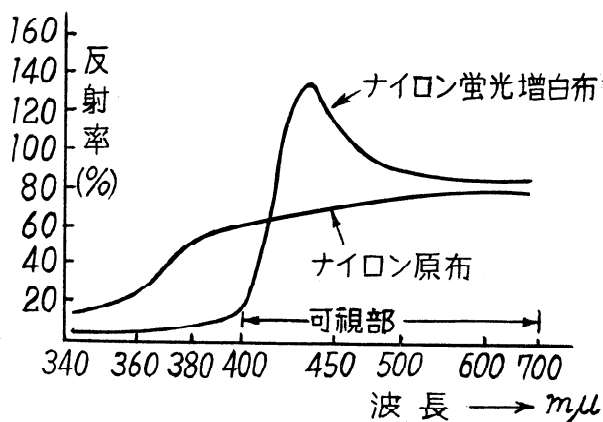


図 4

蛍光染料の実用化が始ってから、われわれ色を取り扱う技術者の間でさえも、日光についての知識が貧弱であることがわかって来た。順次稿を追って述べてみよう。蛍光染料はその増白原理より、太陽光の下ではその光の中の紫外線が含まれているので有効であるが、日光そのものが時々刻々変化し、また直射光、散乱光の差があるので、特に蛍光染料の性能を比較する場合には、光源の種類が問題であり、紫外線のエネルギーと可視光線のエネルギーの比に着目しなければならない。われわれの測定では、北方窓際(散乱光)で晴天のときの紫外線の含有率に対し曇天の場合は85%、また室内部では50%になる。意外にも直射日光は散乱光に比べると、紫外線の含有率が少ない。したがって蛍光染料は直射日光のもとでは、その効果が少いことがわかる。

2. 蛍光染料の特性

蛍光現象について、充分知識がないまま実用化に突入したので、また研究進展途上にあるが、他の染料にみられない、いろいろな珍しい現象が認められた。

(i) 濃度消光

染料の使用量が繊維に対し0.6%附近までは、使用量の増大とともに蛍光強度も向上し、したがって白度も高くなるが、それ以上の染料使用は、かえって蛍光強度も低下し、白度も下り、日光型ろう度を害する。有色染料でも、染料が単分子状に分散して染まっているか、多数分子が会合し、凝集もしくは小結晶を形成しているかは問題のあるところであるが、蛍光染料の場合は、蛍光の消失と言う形で染着状態の変化があらわれるので、実用性に強く影響するばかりでなく、使用法上の要点ともなり

新製品の開発の鍵ともなるのである。一例をあげれば、蛍光染料を用いて、モメンを染色する際に、染浴に少量の界面活性剤(ときには洗剤でもよい)を加えておくと同量の蛍光染料でも著しく高い白度が得られ、また他の例では、染色した布を洗たくすると、明らかに相当量の蛍光染料の脱落が認められるにもかかわらず、洗たく前より白度を向上する場合がある。

(ii) 白度の測定管理

「白さ」とは何かという素朴な疑問が生じて来た。物体表面よりの反射光と吸収せられた紫外線に起因する蛍光を含めた全光線が、目に達して「白さ」となるので、新しい白度測定法が必要とせられ、さらに測色のための光源の問題が生じた。また紫外線を含めた太陽光について種々の疑問を生じ、何が日光であるかについてさえも深刻な問題が起って来た。蛍光染料で染めた白布は眼で見る時刻や場所に大きく影響せられ、少なくとも白度の評価の目的では直射日光をあてて蛍光増白布を見ると、眼が痛くて二つの試料の白度を比較することは不可能であり、また夕刻、朝方などでは、わずかの時間のうちに色が大きく変化し、しかも日中の色との差が著しく大きく、判定は全く無意味になることが多い。在来の染色布の観測は、せいぜい、北窓光線で見るとい程度の規定で良かったものが厳密に光源の管理が必要となって来た。また太陽光線のスペクトルも、一応標準的なスペクトル分布が発表せられ、たとえばキセノンランプが太陽光に近いとされていたが、紫外線までを含めると、標準的なスペクトル分布についての規定は極めて貧弱で太陽光と人工光線とのへだたりも大きいので、今後の精力的な研究を必要とすることがわかった。太陽光のスペクトル分布を実測しても、時々刻々の変化があり、これをどのようにして迅速に判定すべきかということから研究せねばならない。また眼の感度、特に東洋人、西洋人老幼の差、眼の上下の視感度差等従来大して問題とされなかった点が、実用上の問題として表面にあらわれて来た。特に顕著な例は人間が40才を超すと、眼の水晶体が黄色に着色して来るので、黄色の光に感じにくくなり、もはや若い健全な眼の人と同じ評価を下すことは不可能になって来る。蛍光増白布を評価させるときは、評価にあたる人を十分吟味しておかねばならない。

(iii) 白度について

一般に白さは配化マグネシウムに対する反射率によって表わされるが、各波長帯にわたって、等反射(平均して)で反射するものより少し青味で、色純度の高いものが白く見える。したがって、白度の定義を若干かえる必要があり、最も白いとされていた酸化マグネシウムの

生産と術技

120% ぐらいの白さのものもあり得ることが明らかになった。また蛍光増白物の白さの規定には光源の可視部のみならず紫外部を含んだ広範囲の各波長分布を指定せねばならない。自然光の場合は大略光源の色温度を明示することによって行うことができる。北窓光線で晴天時の光の例として良温度の 9700°K, 曇天 6400°K, 暗天 5300°K 等の測定結果が示されている。今日では蛍光増白物判定用の標準光源は照明 A. B. C. 等よりは適当に補正せられたキセノン光源の方が望ましいとされている。物体から発する各波長の分光反射率曲線が測定できても、これより白度の絶対値を算出することは極めて困難である。その理由は照度により視感度曲線が変化したり、蛍光増白による青味の彩度の増加量と視感白度との関係が明らかでないためや、この場合の明度変化の白度増加におよぼす影響等が、十分研究せられていないためである。

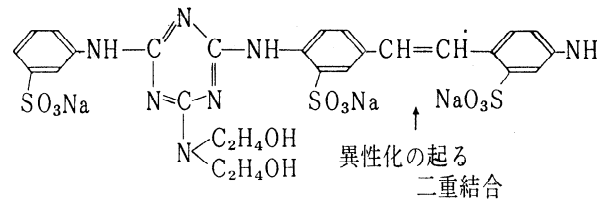
(iv) 光安定性

蛍光現象とは、物質が光を吸収して、直ちにやや長波長の光を放出することであるが、光を吸収した蛍光物質は、やや不安定な励起状態に比較的長い時間 (10^{-8} 秒ぐらいといわれている。) とどまっているので、この間に酸化、還元等をうけて分解する。したがって蛍光染料は本質的に日光曝露に弱いといえる。有色の発蛍光性染料でも、つねに日光に弱いことが知られていたが、Uvitex ER (ciba) をポリエステルに染めると、驚くべき日光堅ろう性を示したので、蛍光染料でもその日光堅ろう度の弱さを染着状態の改善によって救済し得ることが明らかになった。つづいてポリプロピレン用の Whitex NK R, SNK (住友) によって一般の有色の堅ろう染料と同程度に日光に堅ろうな蛍光染料の存在し得ることが再確認せられた。多くの蛍光染料は完全に水分との接触を断てば、日光による退色が著しく防止せられるものと考えられている。

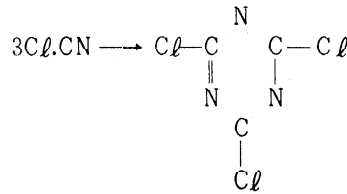
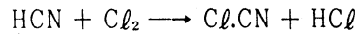
(v) 互変異性

最も著名な蛍光染料は次の構造をもっており、市販蛍光染料の 90% はスチルベン系染料である。スチルベン系の蛍光染料においては光による Cis-*trans* の異性化現象が有名である。^{*}電子エネルギーが基底状態の Cis または *Traus* の化合物は光によって励起一重項状態になり、ついで励起三重項状態をへて異性化する。*trans* 体は発蛍光性であるが、平面構造をとれぬ Cis 体は無蛍光性である。(スチルベン系蛍光染料が水溶液状態で 70~80°C で無蛍光である場合が多いが、その理由は明らかでない。) 光による Cis-*trans* 異性化は染料の水溶液や、有機溶媒中で起るようであるが、繊維に染着した状態ではほとんど認めれない。また粉末の状態でも起らぬ

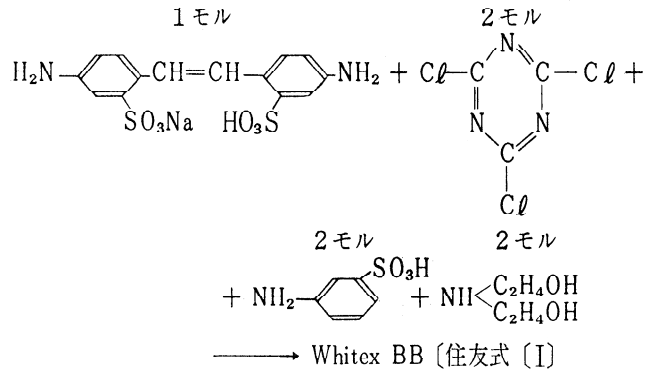
ようである。Cis 体らと *trans* 体は暗所でクロマトグラフによって分離が可能で、種々の研究に利用される。^{*}



(I) Whitex BB (住友化学)



水中で順次に結合させる。



スチルベン系染料は、水分の存在下に光によって容易に異性化するばかりでなく、極めて迅速に退色するが、染着状態では比較にならぬ程安定化するの、実用し得るのである。

3. 蛍光染料における諸問題

(i) 石けん用蛍光染料

石けんや合成洗剤中に添加しておけば、洗たくによる汚れの除去と同時に蛍光染料によって増白せられる。また石けんや洗剤そのものも、白く見せ商品価値を向上させることが要望せられて、その目的に適した染料が開発せられた。この場合の一つの染料が布と洗剤を白く見せる二目的に使用せられるのである。市販の蛍光染料は還元性漂白剤に強いので、ハイドロサルファイト等の還元性漂白剤と併用し得るが、まだ塩素系酸化剤に完全に耐える洗剤

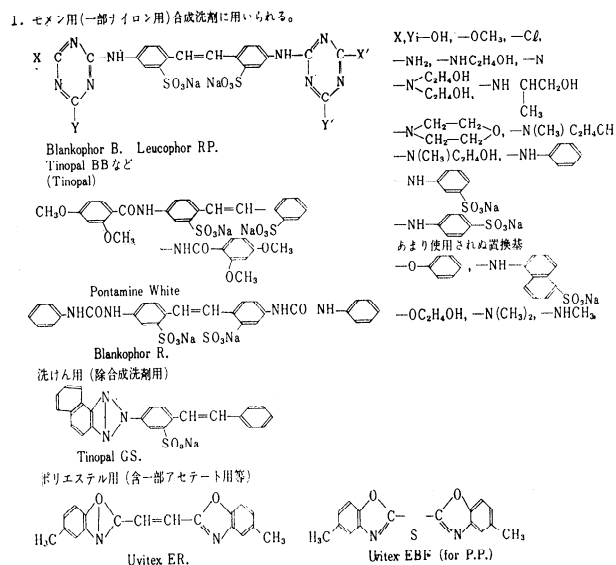
日蛍光染料がなく、塩素系酸化剤に混入した状態で市販し得るような蛍光染料の開発が研究課題となっている。現在家庭用洗剤に混入してある蛍光染料は、モメンへの染着が速く、モメンに染着した染料は水溶液状態の染料より格段に堅ろうであるから、実用上は家庭で十分塩素系漂白剤を併用し得る。

(ii) 合成繊維用蛍光染料

合成繊維用蛍光染料の開発も大いに研究成果をあげ、染色工場で蛍光増白する場合は、ナイロン用、アセテート用以外はほぼ満足すべきものが得られている。しかしながら家庭用として常温で使用出来る合成用蛍光染料が全くなく、ナイロン、アセテート用には工業用にも日光に十分堅ろうなものがなく、さらに一層の研究が要望されている。

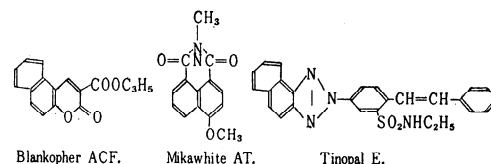
4. 蛍光染料の化学構造上の問題

現在市販されている蛍光染料は、その90%までがスチルベン系染料であることを述べたが、その製法はつぎの通りである。

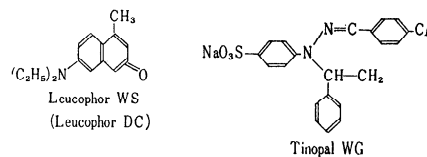


最大吸収波長と染布の発光スペクトルの最大波長との差はほぼ一定という関係が認められている。蛍光染料全般にわたる広い範囲については化学構造より蛍光色(スペクトル)を推定し得る程には経験則が確立していない。

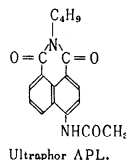
京大、吉田教授によって世界で最もはやく体系の整った電子説的经验則(電子論とも呼ばれているもの)が提案せられ、定性的には化学構造と発光能との関係解明の緒口がつけられている。強い発光性を有するためには共役した二重結合が数個以上必要であるが、共役二重結合が非常に長く、集合しているとその物質が有色になってくるので蛍光染料では一般に低分子であることが必要である。その結果置換基の影響が大きい。したがって新染料の研究を過去の経験に基いて行うことは困難である。わが国では多量の蛍光染料を消費するのみでなく白度に対する要求が段ときついで、これが日本人の蛍光染料の研究心を刺激し、世界的な蛍光染料の発明が続々と完成している。日本のモメン用蛍光染料は世界で最高の白度をもっており、したがって輸出綿製品も驚嘆すべき白さを誇っている。新しく日本で発明せられた蛍光染料の例としては、mikawhite ATN(東工大, 笠井) Daitophor AN(大府大, 小西) whitex NKR, SNK(住友化学, 日本化学工業所), mikephor EB(三井化学) などがあり、染料技術輸出の先駆としても世界各国に進出しつつある。



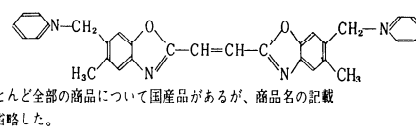
3. 羊毛用(含ナイロン用)



4. 合成樹脂用



5. アクリル用



このほか数量的には比較的少ないが、極めて重要な染料もある。他の有色染料とはかなり異った骨核構造の染料がかなり市販されているので、代表的なものについて市販名と化学構造をあげる。^{*}

蛍光染料は、それ自体無色または淡黄色でなければならず化学構造上に若干の制約はあるが、染料であるから化学構造と染着性の問題は他の有色染料と同じ法則を適用し得る。問題は発光性と化学構造の関係に重点が向けられる。せまい化学構造の変化の範囲内では、染料の

5. 蛍光染料、蛍光性染料の用途

生産と技術

日本はアジアの気候と呼ばれる比較的多雨地帯にあり白い衣服が比較的多いばかりでなく、冷水による洗たくを習慣としており、化学薬品による漂白の習慣が少ない等の条件が重なり、国際的にみても極めて多量の蛍光染料を生産し、消費する。最近の統計をみるとつぎのとおりである。

表1 1962～3年における蛍光染料および全染料の年間生産量

国名	全染料生産量	蛍光染料生産量
日本	30000 ton	4000 ton
アメリカ	75000 ton	4500 ton
西ドイツ	45000 ton	2000 ton

表2 国情のちがいによる家庭洗たくの方法

地域	条件	洗たく温度	化学漂白薬品
東南アジア (含日本)		冷水洗たく (常温ないしぬるま湯)	使用少し
欧西ドイツ等	熱洗	モメンは煮沸	過酸化剤使用
米 アメリカ	たたく	60～70°C	塩素系漂白剤使用

蛍光染料の用途は年々変化している。アメリカと日本の調査ではつぎのとおりである。

表3 蛍光染料の用途別使用量比

国別	年次	洗剤用	紙用	織維(衣料)	プラスチックその他
アメリカ	1952年	75%	10%	15%	—
	1959(推定)	62%	24%	12%	2%
	1962～3	58%	29%	12%	1%
	1965(予想)	40%	40%	18%	2%
日本	1959年	9%	44%	44%	3%
	1963(推定)	20%	34%	43%	3%

これ等の表からさらに近い将来に需要分野の変化が期待し得る。

蛍光染料は上に述べてきたような普通の用途のほかには種々の方面にその用途が拡大しようとしている。他の有色の発蛍光染料の特殊用途と併せて記す。

すでに述べたように発蛍光現象は、物質の励起状態が主要な役割を演じており、しかも紫外線という視感覚外の光線に関与している現象であるから、まだまだ無限に近い発展の可能性を含んでいる。

(i) 写真における増感作用

感光乳剤中に増感剤、かぶり防止剤として蛍光染料を添加することが有効であると発表せられている。

(ii) 紫外線吸収剤としての作用

蛍光染料発明の歴史をしらべてみると紫外線吸収剤として繊維の保護を目的として研究せられたのであるが、実用上紫外線吸収剤として人体皮膚に塗り、陽やけ防止剤として使用せられている。合成樹脂の紫外線吸収剤としての用途も考えられるが、染料の吸収する紫外線と樹脂に有害な紫外線との間に波長の差が認められ、この試みは十分な成功をみていない。かえって一部繊維の劣化促進の悪作用する場合もあるので今後の発展には一層の努力を必要とする。

(iii) 鑑試用

種々の目印として使用せられ、郵便の仕分けや、商品の分類に用いられる。比較的酸化剤に弱いものを証券等に使用すれば擬造防止と薬剤による改変防止の二作用を兼備することになる。

(iv) 有色の発蛍光性染料

「美麗」である特徴があり昼光蛍光顔料の原料として使用せられ、Solar Puse Yellow 8G(住友) Rhodamine B(住友) 等特に鮮明色として愛用せられる。油溶性の Yellow Flour 類(住友) は金属の探傷剤の主薬として用いられる。

(v) その他

着色物の光線保護の目的でも使用せられるが、作用は一般に弱い。その効果が期待出来るのは蛍光染料が透明プラスチックや溶液中に溶けている場合で、不透明物質たとえばモメン等の染色物等にはほとんど効果がない。

生物学的研究、分析用、識別剤(自社製品であることの標識)のほか、微量でよく光るので水難標識、水流の光標識などとして用途がひらかれつつある。

6. 今後の発展

蛍光染料は日本の国情に合致し、数量的にも品質的にも急激に発展しつつあり、その中間物であるシャヌクロライド、ジアミノスチルベンジルスルホン酸、最終製品の蛍光染料が続々と輸出せられるようになった。四圍の条件を勘案すると蛍光染料が日本の特産品のように、大量に輸出せられる日も近いものと思われる。