

# 染色用水分散蛍光顔料の要求品質

## Required Quality of Water Dispersed Fluorescence Dyeing Pigment

シンロイヒ株式会社 技術部  
SINLOIHI Co. Ltd.



落合 一仁  
Kazuhito OCHIAI



後藤 住世  
Sumiyo GOTO

### 1. はじめに

当社の主力製品のひとつであるSW-100シリーズは、主に綿製品の染色に使用されている水分散タイプの蛍光顔料で、1972年の開発以来40年以上に渡って高い信頼を得ている製品である。現在では繊維加工、特に染色加工はほとんどが海外で行われているため、生産量のうち大部分は海外向けが占めている。海外市場にはSWシリーズより安価な他社製競合品も多数存在するが、有名ブランド品など、先進国向け衣類用途では競合品に負けない競争力を持っている。

その理由は、鮮やかな色・耐光性および洗濯堅ろう度などの性能が優れていることに加えて、安定した品質・各種法規制・自主規制への対応において、高い評価を得ていることによる。

本報では、繊維用途における要求品質・試験方法・各種規制について紹介する。

### 2. 蛍光顔料について<sup>1) 2)</sup>

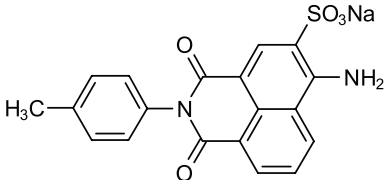
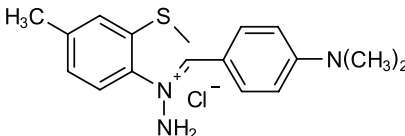
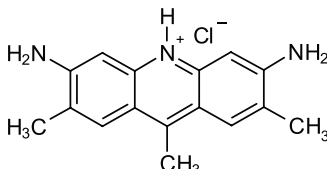
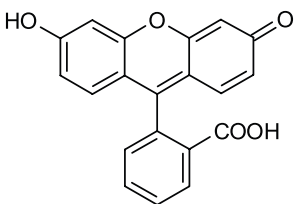
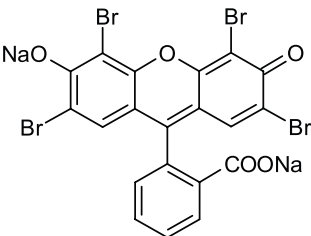
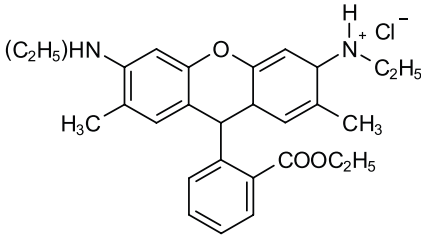
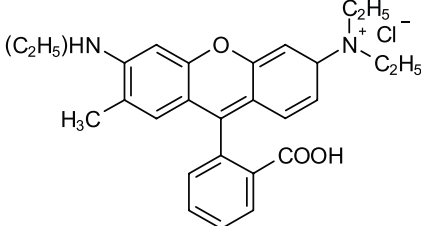
蛍光顔料は、一般色(非蛍光色)の塗料などに使われる単一成分からなる顔料とは異なり、基体樹脂である合成樹脂を蛍光染料で染着した組成となっている。このため、物理的な性質は合成樹脂に準じ、色相は染料に依存する。蛍光顔料に使用される蛍光染料、合成樹脂および代表的製法を紹介する。

#### 2.1 蛍光染料の種類

蛍光顔料で使われている蛍光染料には、一般の染料と同様に塩基性・酸性・分散・ソルベントなどのタイプがあり、この中から顔料の用途に応じて必要な性能・色相により選択される。代表的な蛍光染料の名称と構造を表1に示す。

蛍光染料は、光によって励起されやすい化学構造・電子状態を有しており、担体となる合成樹脂(基体樹脂)への染着により非常に鮮やかな色彩を呈するが、概して光に対して不安定な有機化合物である。蛍光顔料が一般顔料と比較して色相が非常に鮮明であるものの、耐光性が劣っているのは蛍光染料の性質が主な原因である。

表1 代表的な蛍光染料

| 染料名                                   | 構造  | 昼光色 | 蛍光色  |
|---------------------------------------|---|-----|------|
| Brilliantulfloflavine FF<br>C.I.56205 |    | 黄   | 緑～黄緑 |
| Thioflavine<br>C.I.49005              |    | 黄   | 緑～黄緑 |
| Basic Yellow HG<br>C.I.46040          |   | 黄   | 黄緑～黄 |
| Fluorescein<br>C.I.45380              |  | 黄   | 緑～黄緑 |
| Eosine<br>C.I.45380                   |  | 赤   | 黄～橙  |
| Rhodamine 6G<br>C.I.45160             |  | 赤   | 黄～橙  |
| Rhodamine B<br>C.I.45170              |  | ピンク | 橙～赤  |

※蛍光色 = 蛍光成分の色相、C.I. = Color Index

## 2.2 蛍光顔料の合成

蛍光顔料に基体樹脂として使用されている合成樹脂は、主にアミノ樹脂・アクリル樹脂・ポリエステル樹脂・ポリアミド樹脂で、使用用途あるいは必要性能によって選択されている。蛍光顔料の合成は、基本的な上記樹脂の合成法に準じるが、染色工程を経て最終的に微粒子化する点が特長である。代表的な蛍光顔料合成方法を表2に示す。

表2 代表的な蛍光顔料の製法

| タイプ | 基体樹脂   | 製法          | 平均粒子径         | 粒子形状 |
|-----|--------|-------------|---------------|------|
| 水分散 | アクリル樹脂 | 乳化重合法       | 0.1~1 $\mu$ m | 球形   |
| 粉末  | アミノ樹脂  | 付加縮合塊状樹脂粉碎法 | 3~5 $\mu$ m   | 不定形  |
|     |        | 懸濁重合法       | 3~5 $\mu$ m   | 球形   |
|     | アクリル樹脂 | 乳化重合法       | 0.5~1 $\mu$ m | 球形   |
|     |        | 懸濁重合法       | 3~5 $\mu$ m   | 球形   |

### 2.2.1 乳化重合法

基体樹脂モノマーに蛍光染料を添加した上で、乳化重合反応により着色樹脂粒子を生成させる方法と、乳化重合した基体樹脂分散物に蛍光染料を添加して着色する方法がある。平均粒子径は1 $\mu$ m以下である。

本報で紹介するSW-100シリーズをはじめ、水分散タイプの微粒子アクリル樹脂系蛍光顔料は、この方法で生産されている。

### 2.2.2 付加縮合塊状樹脂粉碎法

基体樹脂の重合過程、あるいは加熱による熔融状態で蛍光染料を添加し、着色後に固化することで着色塊状樹脂とし、粗砕・微粉碎の工程を経て、平均粒子径が数 $\mu$ mの粉末を得る。

現在一般に流通している粉末タイプの蛍光顔料は、ほとんどがこの製法で生産されている。

### 2.2.3 懸濁重合法

基体樹脂モノマーを分散媒中で強力な攪拌により懸濁状態とし、重合過程あるいは重合後に蛍光染料を添加し粒子を着色する。固液分離・乾燥後、必要に応じて解砕工程を経て、平均粒子径数 $\mu$ mの真球状の粉末を得る。

アミノ樹脂系蛍光顔料の一部、アクリル樹脂系蛍光顔料の一部でこの生産方法がとられている。

## 3. 染色用水分散蛍光染料の要求品質

### 3.1 出荷時の品質検査

SWシリーズは、蛍光色という特殊色の色材であるため、最も重要な品質は色相/濃度である。当社出荷時には色相/濃度、染色時の熱処理に対する安定性、および分散液の基本的物理特性(NV(Nonvolatile Matter:不揮発分)・粘度・pH)について試験を実施する。必要時には上記試験に加えて粒度分布・粗粒分・比重などの測定、および染色布の堅ろう度試験を行い、最終製品品質への影響を確認する。

### 3.2 要求品質および試験方法

#### 3.2.1 性能試験

本項では、実際の使用時に最も重要である染色布の堅ろう度試験について述べる。堅ろう度試験は、社内および外部試験機関にて実施する。SW-100シリーズ染色布の堅ろう度試験項目および適用規格を表3に示す。

堅ろう度試験の評価はグレースケールで行い、1級~5級および各級の間(4-5級など)の9段階となる。耐洗濯・耐汗・耐水の各試験は染色布に添付布を付けて試験を行い、添付布の汚染も評価対象となる。添付布の材質によって結果が異なるため、汚染は各種繊維それぞれに対して評価する。対象繊維が特定されておらず、多くの繊維に対して試験する必要がある場合には「多繊維交織布」と呼ばれる、数種類の繊維が織り込まれた試験用の布が用いられることもある。

社内での品質確認のために行う洗濯堅ろう度試験は、表3のJIS L 0844「洗濯に対する染色堅ろう度試験方法: Test methods for colour fastness to washing and laundering」B-4(ISO 105-C05 B1S)法よりも厳しい、JIS L 0844 A-4(対応ISOなし)法で実施している。より厳しい条件で試験をすることにより、品質の許容幅を広くしておくことができる。

表3 SW-100シリーズ染色布の堅ろう度試験項目および適用規格

| 試験項目  | 試験方法            |                | 判定<br>(グレースケール・1~5級) |        |        |
|-------|-----------------|----------------|----------------------|--------|--------|
|       | ISO             | JIS            |                      |        |        |
| 耐光    | ISO 105 B02     | JIS L 0843     | 退色                   |        |        |
| 洗濯    | ISO 105 C06 B1S | JIS L 0844 B-4 | 変色                   |        |        |
|       |                 |                | 汚染                   | 毛      |        |
|       |                 |                |                      | アクリル   |        |
|       |                 |                |                      | ポリエステル |        |
|       |                 |                |                      | ナイロン   |        |
|       |                 |                |                      | 綿      |        |
| アセテート |                 |                |                      |        |        |
| 汗     | ISO 105 E04     | JIS L 0848     | 変色                   |        |        |
|       |                 |                | 酸                    | 汚染     | 毛      |
|       |                 |                |                      |        | アクリル   |
|       |                 |                |                      |        | ポリエステル |
|       |                 |                |                      |        | ナイロン   |
|       |                 |                |                      |        | 綿      |
|       |                 |                | アセテート                |        |        |
|       |                 |                | 変色                   |        |        |
|       |                 |                | アルカリ                 | 汚染     | 毛      |
|       |                 |                |                      |        | アクリル   |
|       |                 |                |                      |        | ポリエステル |
| ナイロン  |                 |                |                      |        |        |
| 綿     |                 |                |                      |        |        |
| アセテート |                 |                |                      |        |        |
| 水     | ISO 105 E01     | JIS L 0846     | 変色                   |        |        |
|       |                 |                | 汚染                   | 毛      |        |
|       |                 |                |                      | アクリル   |        |
|       |                 |                |                      | ポリエステル |        |
|       |                 |                |                      | ナイロン   |        |
|       |                 |                |                      | 綿      |        |
| アセテート |                 |                |                      |        |        |
| 摩擦    | ISO 105 X12     | JIS L 0849     | 乾                    |        |        |
|       |                 |                | 湿                    |        |        |

性能評価は、当社処方で作成した染色布を用いる。SWシリーズは様々な染色方法に使用されているが、最も多いのは捺染であるため、堅ろう度試験は捺染布で行う。

捺染とは、印刷でいうシルクスクリーン方式で、型抜きしたスクリーンを使用して布地に文字や絵柄などをプリントする染色方法である。捺染糊(インキ)の配合はバ

インダー(アクリル・ウレタンなどのエマルジョンが主流)+レジューサー(捺染糊の粘度調整・増量剤)に色材(SWシリーズ)を加えたものである。当社標準捺染処方を表4に示す。バインダーはアクリルエマルジョン、レジューサーは石油系溶剤含有タイプを使用している。性状はハンドクリーム近似である。

これをスクリーンに乗せ、スキージ(ゴム製のブレー

ド)で余分なインキをしごき落として模様などを染め付ける。その後、布へ定着させるための熱処理(120～160℃)を行い、完成となる。

表4 シンロイヒ標準捺染処方

|       | 成分        | 配合量 |
|-------|-----------|-----|
| 配合    | SW-100    | 20  |
|       | アクリルバインダー | 20  |
|       | レジューサー    | 60  |
|       | 合計        | 100 |
| 熱処理条件 | 150℃ × 3分 |     |

実使用時の配合/熱処理条件は顔料濃度(=色濃度)、染色布の風合い(手触り感=バインダーの種類で調整)などユーザー独自でそれぞれの用途に合わせて決められるため、使用方法によっては当社試験結果と差が出ることがある。その際にはユーザーの使用条件にて、当社で再現試験を行い、差異の原因を確認している。

### 3.2.2 各種規制への対応

当社製品がグローバルに流通するためには、安全データシート(SDS<Safety Data Sheet>)が必要で、さらに通関時に必要となる各含有成分のCAS No. (Chemical Abstracts Service registry number)リスト、REACH(Registration, Evaluation, Authorization and restriction of Chemicals: 化学物質の登録・評価・認可および制限=欧州連合(EU)の規則)対応、TSCA(US Toxic Substances Control Act: アメリカ有害物質規制法)対応など輸出先各国・地域の化学品登録への対応は最低限必要である。

ユーザーに対しては、SVHC(Substances of Very High Concern: 高懸念物質)、EN-71規格(European Norm=European Standards: 欧州規格)の規制物質含有の有無など、要求に応じて証明書類を発行している。

また、繊維業界の安全性認証制度であるエコテックス(OEKO-TEX®)、あるいは最終製品の販売元となるブランド各社によるRSL(Restricted Substances List: 各社規制物質リスト)への対応証明を求められる。

#### (1)エコテックス(OEKO-TEX®)<sup>3)</sup>

素材品質の信頼性・安全性を保証するため、繊維に含まれて問題となりうる物質の評価を目的とするものである。

OEKO-TEX®ラベルは、意識が高い最終消費者に向けて、衣料やそれ以外の繊維製品が素肌にやさしく、安全性を確認済みということを示すものである。

用途に応じて製品分類I(乳幼児用・36ヶ月未満)、II(肌接触大・肌着など)、III(肌接触小・外衣など)、IV(装飾用・インテリア)の区分がある。表5に主な規制物質、堅ろう度規制の項目を挙げる。詳細は割愛するが、規制物質はほとんどが使用禁止、もしくはmg/kg(=ppm)単位未満とされている。

基本的には最終製品で試験を行うが、使用素材にも

表5 エコテックスで定められている主な規制項目

| 項目           | 対象、規制値            |
|--------------|-------------------|
| pH値          | 4.0-9.0(分類III・IV) |
| ホルムアルデヒド     | <300ppm(分類III・IV) |
| 溶出重金属        | Hg他、全10種          |
| 含有重金属        | Pb、Cd             |
| 残留農薬         | DDT他、全60種         |
| フェノール類       | 塩素化フェノールおよびOPP    |
| フタレート(可塑剤)   | DPP他、全12種         |
| 有機スズ化合物      | TBT、DBT           |
| 着色剤          | 発がん性芳香族アミン24種     |
|              | 発がん性染料9種          |
|              | アレルギー誘発性染料20種     |
|              | その他分散染料2種         |
| 塩素化ベンゼン・トルエン |                   |
| フッ素系撥水/撥油剤   | PFOS他、全6種         |
| 多環芳香族炭化水素PAH | ナフタレン他、全24種       |
| 抗菌剤          | エコテックス認可品以外禁止     |
| 難燃剤          | SCCP他、全9種         |
| 残留有機溶剤       | NMP、DMAc、DMF      |
| 残留界面活性剤      | ノニル/オクチルフェノール、他   |
| 染色堅ろう度       | 汚染・水              |
|              | 汗                 |
|              | 乾摩擦               |
|              | 乳幼児唾液             |
| 揮発性有機化合物VOC  | トルエン、スチレン、他       |
| 臭気           | 異常な臭気のない事         |
| 禁止繊維(アスベスト)  |                   |

同様の規制が求められる場合があるため、SW-100シリーズについても規制物質の調査を実施している。

なお、最終製品にエコテックス認証ラベルを付けるためには、エコテックス協会に承認を受けた検査機関での試験が必要で、日本国内での認証検査機関は一般社団法人ニッセンケンのみである。

#### (2)RSL

服飾ブランド各社は、独自に規制物質リストを作成している。エコテックスでの規制物質に加え、展開している各国・各自治体の排出規制なども包括するため、対象物質はより多くの範囲に及ぶ。さらに、衣料など生産時の環境への影響低減も要求する場合がある。

## 4. おわりに

先進国はもちろん発展途上国でも、環境保護・安全性への関心の高まりとともに、化学品に対する規制が厳しくなっている。繊維加工はコスト重視の産業となっているため、SW-100シリーズなどの色材を直接使用するのは発展途上国が大部分である。しかしながら染色した衣料品などの最終ユーザーは先進国であり、衣料ブランド各社による環境保護要求により、規制が比較的緩い国向けであっても、高いレベルの安全性が求められる。従って、高品質な製品を安定して供給するとともに、規制への対応と同時に高い安全性を確保することが極めて重要である。このため、関係各部署が連携して速やかなデータ提出に努めている。

今後ともユーザーの信頼に応えられるよう、きめ細かな対応を行うとともに、より高レベルの安全性を達成しつつ、高品質な製品開発を目指していきたい。

## 参考文献

- 1) 宮原貞泰：色材，58 (2) 73 (1985)
- 2) 落合一仁、他：蛍光体の基礎および用途別最新動向 (情報機構、2005)
- 3) エコテックス協会および一般社団法人ニッセンケン Webサイト、エコテックスパンフレット