

# 高耐候性蓄光塗料 「HOTARU」の開発

Development of Phosphorescent Paint  
“HOTARU,” having High Weather Resistance



SP研究所  
第2研究部  
増田豊  
Yutaka  
Masuda



CD研究所  
第3研究部  
小林正雄  
Masao  
Kobayashi

## 1. はじめに

蛍光顔料、蓄光顔料は、いずれも日光（太陽光）や蛍光灯などの人工光の下で発光現象を示し、広告・宣伝・安全・防災などさまざまな分野に使用されている。1997年頃から従来以上の長寿命の発光物質が開発されるようになり、その発光の意匠性を最大限に利用した様々なインテリア、グッズが販売されるようになって来た。しかしながら何れも直射日光が当たらない屋内用途の商品であったので、自動車や建築外装といった高耐候性が要求される屋外商品に適用できなかった。ここでは2001年9月にプレスリリースした蓄光塗料「HOTARU」の意匠性と発光特性について述べる。

## 2. 蓄光顔料の歴史

無毒性の長期残光性蛍光顔料（すなわち蓄光顔料）は光のエネルギーを吸収蓄積して、そのエネルギーを自発的に長波長の光として放出することができる。しかもこの過程を何回でも繰り返す性質を持つ。古くから目覚まし時計の文字盤に塗られていたのが硫化亜鉛蛍光体（ $ZnS:Cu$ ）であり、黄緑の光で1～2時間発光するものであった。その後、この発光時間を長くする為にラジウム $\alpha$ 線、プロメチウム $\beta$ 線等の放射性物質添加した夜光塗料が開発された。しかし放射線の毒性により使用は制限されている。1997年頃に新規の蓄光顔料であるストロンチウム・アルミネート（ $SrAl_2O_4$ ）系顔料が上市された。

## 3. 最近の新しい蓄光顔料

長年、前述の蓄光顔料が使用されてきたが、数年前に放射性物質を含まずとも長時間発光する蛍光体が開発され、従来の硫化物系蛍光体にとって変わって用いられ始めている。この新しい蛍光体はストロンチウムアルミネート（ $SrAl_2O_4$ ）あるいはカルシウムアルミネート（ $CaAl_2O_4$ ）を母体結晶とし、

不純物として数種類の稀土類元素を含むものである。高純度のアルミナを主原料とし、これに炭酸ストロンチウムと付活剤の稀土類元素とをよく混合し、ルツボに詰めて、還元性雰囲気中の電気炉の中で1300℃の温度で3時間以上焼成し、冷却後、焼結体を通常10～20 $\mu$ になるように粉碎して顔料としたものである。下記の4種類が市販されている。

- (1)  $SrAl_2O_4:Eu$ （ユーロピウム）
- (2)  $SrAl_2O_4:Eu,Dy$ （デスプロシウム）
- (3)  $Sr_4Al_{12}O_{25}:Eu,Dy$
- (4)  $CaAl_2O_4:Eu,Nd$ （ネオジム）

これらの新しい蛍光体は従来の硫化亜鉛系の蛍光体と比べて残光輝度が高く、残光時間も長い。10倍の残光輝度と残光性を持つと言われている。しかも耐候性が非常に優れている。しかしながら、耐水性に若干問題があり、顔料をそのまま水中に置くと少しずつ加水分解して、発光能を徐々に低下する。したがって、塗料やインキにして配合する場合、水中や水のかかるような使い方によっては問題を生ずる（ある程度表面処理で対応可能）。

また、新蓄光顔料はいずれも還元性雰囲気の中で焼成して造られたものであり、空気中に長時間高温で置かれると発光能を劣化する性質がある。これは発光中心となる付活剤のユーロピウムが酸化されて発光中心の役割を果たさなくなるからと考えられる。しかし、500℃位までは十分耐えるので、通常のプラスチック成型などには問題がない。

## 4. 高耐候性・高意匠性蓄光塗膜の構成

図1に開発した意匠塗膜の構成を(a)～(d)の4通りに分けて説明する。まず蓄光顔料はそのままでは粒径が大きく仕上がりが悪くなるためエナメル樹脂と共に顔料分散機で分散し蓄光カラーベースを作成する。蓄光顔料そのものは淡黄色の透明体なので、これ自身には隠蔽力はない。

(a)は白中塗りの上に蓄光ベースを塗装して硬化させる最も簡単な工程であるが、屋外用としては耐候性、耐水性が不十分である。屋内用の様々な商品はこの形態である。

(b)は蓄光ベースの上にトップクリアー塗料を塗装したもので、トップクリアーの耐候性、耐水性に守られて、屋外用として使用可能である。クリアー塗膜には塗料で用いられている一般的な紫外線吸収剤を添加しても蓄光の発光には影響しない。紫外線吸収剤は波長が330nm以下の短波長を吸収するのに対して、蓄光の発光は400nmよりやや短い短波長で励起する為であると考えられる。この工程の問題点は蓄光ベースは淡黄色なので、白中塗りの上に塗装すると蓄光ベースの膜厚変動により色ムラが発生する問題を抱えている。

(c)は蓄光ベースとトップクリアーの間に半透明のパール顔料を含むパールベースを塗装したものであり、昼間はパール塗色、夜間は蓄光の発光を実現した工程である。つまり、昼夜に意匠性を発揮する優れた塗膜構成と言える。欠点はパールベースの厚みにムラがあると、発光した時に発光ムラになってしまう事である。パールベースはスプレーの吐出量を絞って塗り重ねるようにすると綺麗に仕上がる。

(d)は蓄光ベースの下の白中塗りを、青、赤、黄色の着色顔料で僅かに着色したカラー中塗りをを用いた例である。カラー中塗りをを用いる事によって、蓄光ベースの膜厚変動による色差が目立たなくなる利点と、蓄光塗膜のカラーバリエーションが可能である。但し、カラー中塗りの明度が低くなるに従って、蓄光の発光能力が阻害されるので、最小限の着色に留めるべきである。明度が低くなると、その上で蓄光が発光してもカラー中塗りで光を吸収してしまうからである。発光の光を塗膜外に効果的に放出する為にはなるべく明度が高い方が良い。

## 5. 蓄光塗料の発光輝度特性

図2に今回用いた蓄光顔料の発色を分光放射輝度率で示した。約500nm弱にピークを持つ青色の発光をする物質である。次に蓄光塗料の発光輝度が時間と共に減衰する一般的な様子を図3に示した。蓄光塗料に光を照射し、消灯してからの経過時間に対する発光輝度(ミリカンデラ)を暗室で分光放射輝度計を用いて測定したものである。(a)の図から、消灯後、10分の間に急速に輝度が低下するが、その後は非常にゆっくりと減衰している。この様子は(b)の対数軸のグラフからより容易に分かる。最初は1400ミリカンデラあるが、30分で20ミリカンデラまで減少し、その後はゆっくりと減衰し、120分で8ミリカンデラまで低下する。この発光の特性から、2つの意匠性の用途が考えられる。

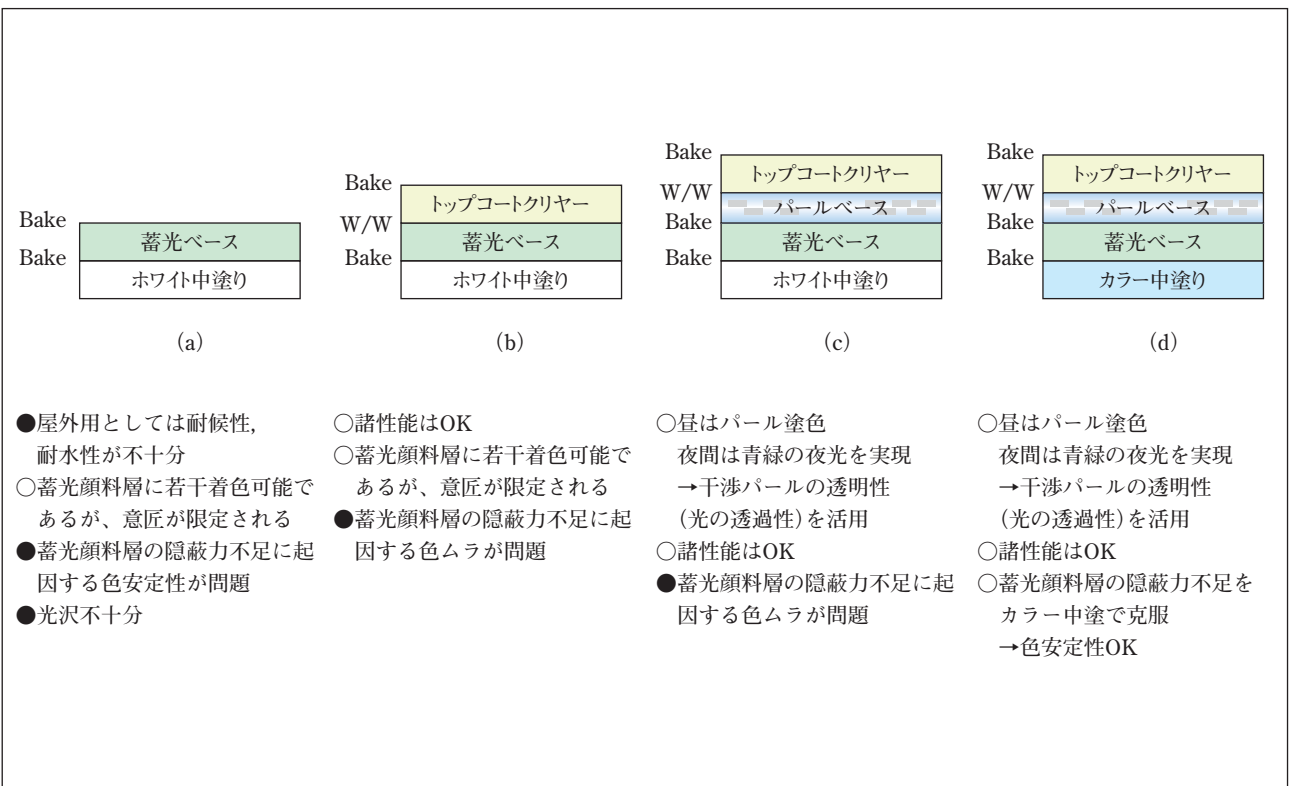


図1 蓄光塗料の塗膜構造

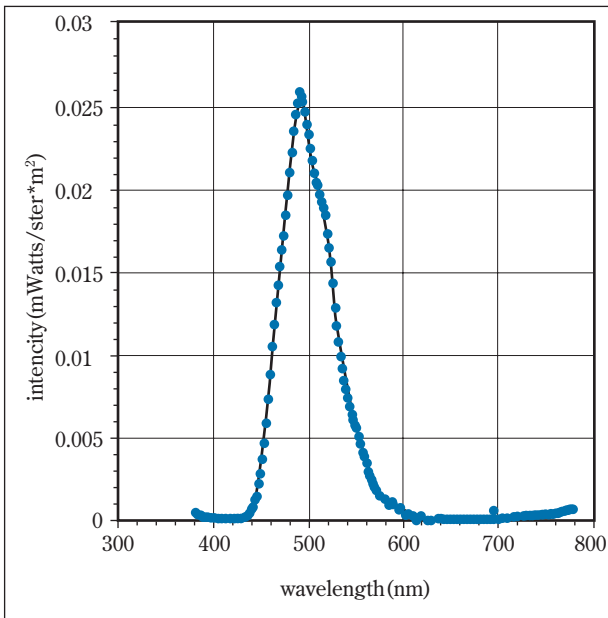


図2 発光時の分光放射輝度率

(用途1) 強い光照射した後強く発光するが、数分で急激に減衰する発光に適した用途

(用途2) 通常の光照射後、長時間持続する弱い発光に適した用途

用途1で最も効果が発揮できるのは自動車部品に塗装したものの(例えばドアミラー、バンパー)で、日光の下で走行している車がトンネルに入った後、数分間持続する強力な発光である。800ミリカンデラ以上あれば、暗室においても字が読める明るさであり、極めて強い発光である。

用途2は日没後数時間持続する弱い発光である。何時間持続するかは周りの明るさに依存する。周りが闇であれ

ば、人間はおよそ1ミリカンデラの発光でも光っていると認識できるとすると約6時間持続する。発光の強さは光源の種類と照射時間に依存する。紫外線域の光がある光源(例、太陽光、蛍光灯)で照射エネルギーが多く照射される程、発光強度は高く長時間持続する。しかし蓄光は飽和するので、ある程度以上のエネルギーを与えても発光効果は同じになる。人工太陽灯(セリック(株)XC-500)下での実験では図4に示したように、2400ルクスで1分ではまだ飽和に達していないが、5分と10分の輝度と減衰率が同じであるから、5分あれば飽和している事が分かる。

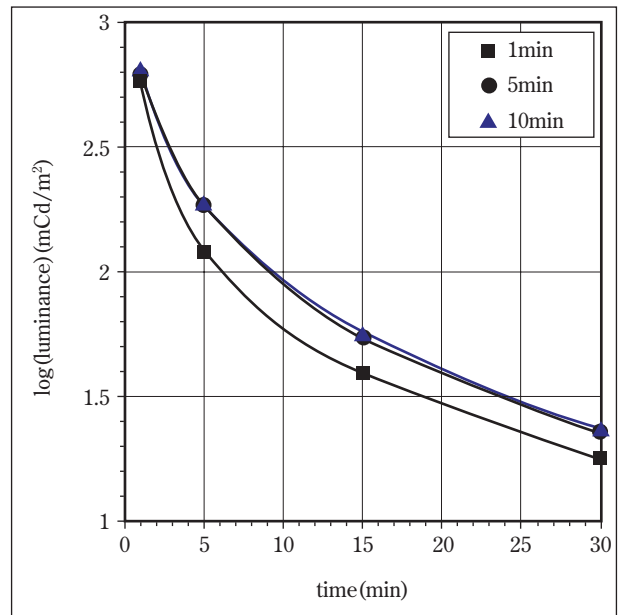


図4 蓄光の飽和に必要な光量の検討

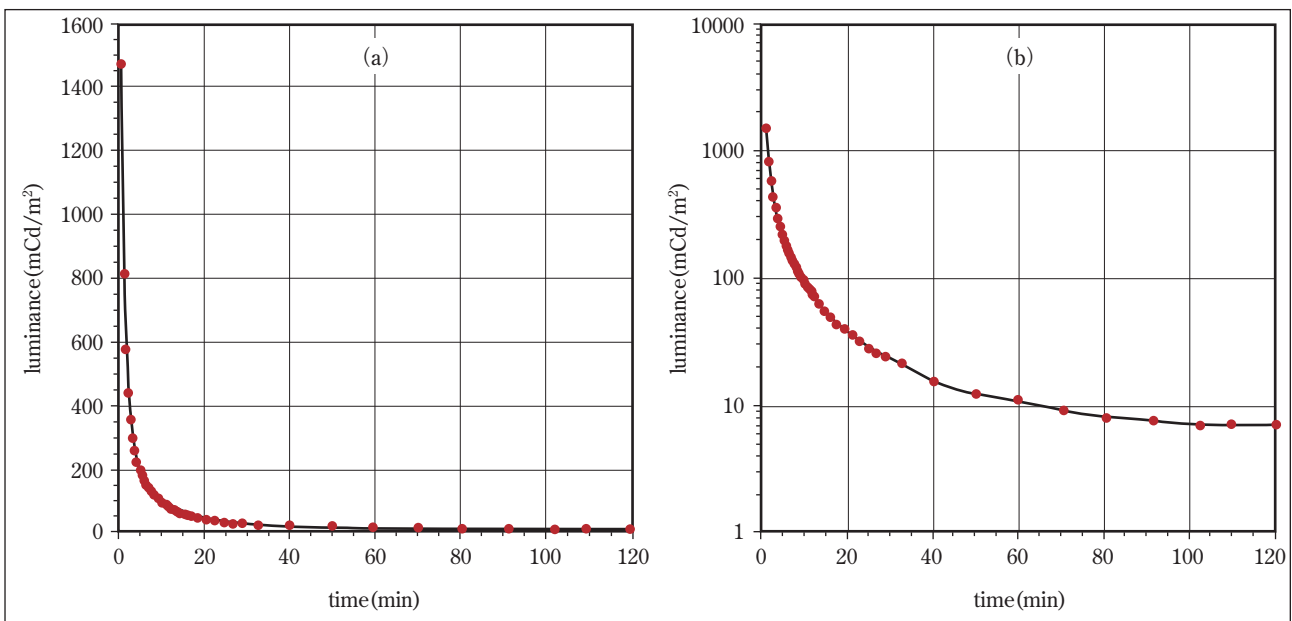


図3 発光の減衰曲線

## 6. 蓄光濃度と発光強度

また、発光強度は蓄光の顔料濃度にも依存する。顔料濃度が高く、膜厚が厚い程発光強度は高く持続するが、ある濃度以上顔料濃度が高くなると紫外線の透過ができないので飽和顔料濃度がある。図5は蓄光顔料濃度と膜厚を変動させて、蓄光が飽和するまで光を照射した後、1分後の光強度を測定した結果である。サンプルは蓄光顔料が200PHRで膜厚80,50,30 $\mu\text{m}$ と、150PHRで80,50 $\mu\text{m}$ 、100PHRで50 $\mu\text{m}$ の計6サンプルを測定した。図5の横軸は蓄光顔料の光学濃度(=顔料濃度 $\times$ 膜厚)をとり、縦軸の輝度をミリカンデラで示した。おおむね、光学濃度と発光輝度は直線関係があり、単純に光学濃度が高い程強く発光する。しかし、150PHR,100PHRの直線の方が、より高輝度に分布している。これは200PHRのように高濃度では光が十分に蓄光塗料層の下側まで到達しないため、かえって発光不良に陥っていると考えられる。このように、塗料の設計で輝度が変わる事から、塗膜性能と発光輝度の効果を十分に考えなければならない。

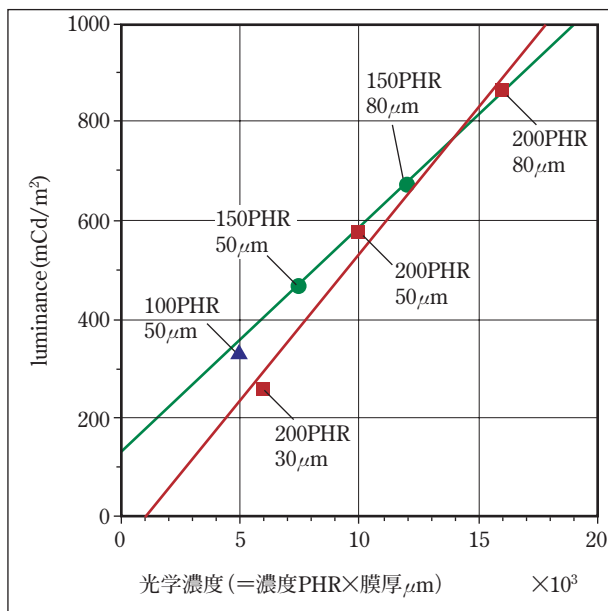


図5 光学濃度と初期発光強度

## 7. 発光原理

蓄光顔料の発光原理について簡単に述べる。光の照射などによって、外部からエネルギーを半導体(蓄光顔料は一種の半導体と考えられる)に注入すると、自由電子と正孔の対、すなわちキャリアが増加する。キャリアが各種の過程を経た後、再結合して平衡に落ち着こうとする。対のキャリアがエネルギーを放出して再結合するとき、ケイ光やリン光を発する。このエネルギーを熱エネルギーとして結晶格子に与えて発光しない場合もある。キャリアの寿命が、光伝導やケイ光、リン光の区別に関係してくるのである。

固体の蛍光機構の理論をランベとクリークの模型(図6)で説明する。

- (1) 光を吸収して電子と正孔が発生する。
- (2) この電子は、エネルギーを得て準位が高くなり、伝導帯に入って伝導電子になり、この帯のなかを移動して不純物センター(捕獲中心)へ向かう。
- (3) 正孔は充満帯の中を移動して、不純物センターに近づく。
- (4) 正孔が不純物センターに捕獲されて、不純物センターの電子と結合して発光し、センターは中性になる。
- (5) 電子は格子の中を移動し、中性になった不純物センターに捕えられる。これで元の状態にもどる。

通常、励起が止まった後に発光することからこの発光を残光と称している。この残光性をもつ蛍光体を利用したのが夜光塗料である。捕獲中心があることによって生ずる残光は、母体結晶の化合物の組成や、不純物の種類や濃度によって、発光色や残光輝度、残光時間が異なってくる。捕獲中心のエネルギー的深さが深いと熱的活性化に時間がかかるので残光時間が長くなり、また、捕獲中心の密度が高いと残光輝度が高くなることになる。捕獲中心が更に深くなるともはや室温程度の熱的活性状態では電子が捕獲中心から解放されなくなる。そして故意に加熱してはじめて発光する。この現象を熱発光という。

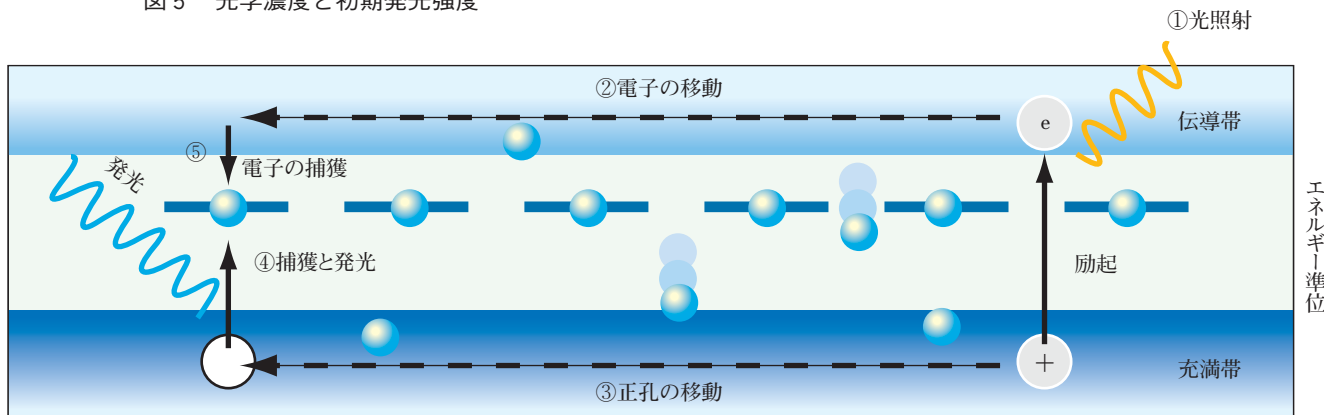


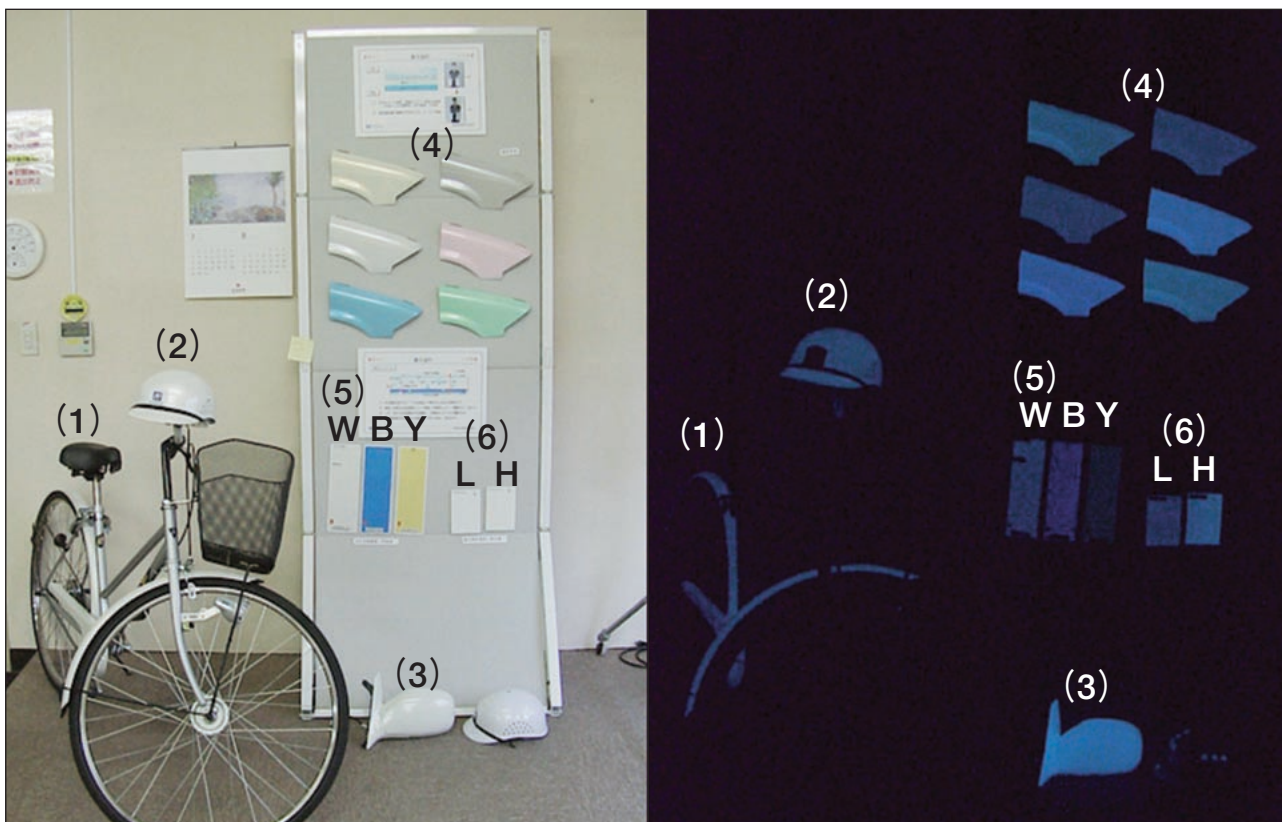
図6 発光メカニズム

## 8. 用途

最後に蓄光塗料を塗装した幾つかの例を紹介する。

写真1は(1)自転車、(2)ヘルメット、(3)ドアミラー、(4)ミニフェンダー、(5)暴露板(沖永良部2年経過で、左側から白中塗りW、着色青中塗りB、着色黄色中塗りYの順)、(6)蓄光濃度が高いH(右側)と低いL(左側)の写真である。(1)～(4)は蓄光ベースの上にシルバーパール、干渉パールを塗装したパール意匠の塗膜である。消灯すると(b)のよう

に光る。白黒印刷では白く映っているところが実際には青い発光である。(5)の暴露板で発光輝度を比べてみると、下地が白のWの発光輝度は3枚の中で一番強く、次に青のB、次に黄色のYの順である。青の明度が黄色に比べて低いにも関わらず黄色よりも輝度が高いのは、下地の青の反射率と蓄光の青の発光の放射輝度率が重なる為であり、逆に短波長の青を吸収する黄色の上の青の発光は輝度が弱くなっているのが分かる。また、(6)の蓄光の濃度の違いを見ると、濃度の高い右側が強く光っているのが分かる。



(a) 昼間

写真1 蓄光塗料塗装見本

(b) 夜間



(a) 昼間

写真2 蓄光塗料塗装橋梁モデル

(b) 夜間

次に写真2は橋梁に塗装した例（モデルであり、実物ではない）である。日没後、夜には弱く青色に光る。また橋のライトアップの照明を照射した後に消灯すれば強い発光がネオンサインのように見えるはずである。

この他、屋外用の用途として、意匠性が求められる屋外の看板、公告の他、救急車、パトカー、ガードレール等の安全性が求められる場所に塗装すると効果があると期待できる。

## 9. おわりに

蓄光塗料は基本的に白エナメルが作成可能な塗料ならば酸化チタンを蓄光顔料に置き換えた塗料として実現可能である。比重が約3.3~3.6と重いので沈降性の問題を抱えている。発光輝度は高濃度で膜厚が厚ければそれだけ強く発光するが、コストと仕上がりや塗膜の諸性能を考慮して最適な顔料濃度を決める必要がある。新規蓄光顔料を用いた屋外用の意匠性塗料は現在用途開発をしている段階であり、早晚、目に触れる機会があると考えている。

## 参考文献

- 1) 村山義彦:工業塗装 No.132(1995)
- 2) 村山義彦:セラミックス No.32(1997)
- 3) 顔料の事典:伊藤 朝倉書店(2000)
- 4) 特開2000-256586