

## 研究資料

## 蛍光性染色物における蛍光増白剤の濃度予測

## Prediction Method of the Concentration of Fluorescent Whitening Agent on Fluorescent Fabric

鈴鹿 正和

Masakazu Suzuka

Color System Division, Sumika Chemical Analysis Service, Co. Ltd.

**Abstract**

Aiming to effect brightness or pastel shades on textile goods, fluorescent whitening agents have recently been used in the process of fabric bleaching and finishing.

It is the current situation that, when a textile is dyed, decision of the concentration of the fluorescent whitening agent and of the composition of dyes used is based on the experience and sense of the dyeing technician. There have been a few studies on this problem, but the methods in most of them were inaccurate, limited in conditions, or complex and time-consuming.

In the present report the method of predicting the concentration of a fluorescent whitening agent on textile goods was established. The reflecting spectral radiance factor are measured by a spectro-photometer employing the integrating sphere method under polychromatic illumination with a xenon light source, which is widely employed in the industry, without or with the use of the UV energy cut filter, and the relation between  $\Delta E^*ab$  and the concentration of a fluorescent whitening agent are grasped. The formula of predicting the concentration of a fluorescent whitening agent was established from the relation between  $\Delta E^*ab$  and the concentration of a fluorescent whitening agent.

**要 旨**

繊維製品には、鮮やかさやパステル調の効果を付与するために蛍光増白剤が用いられるが、これらの濃度や各染料の配合処方 of 算出方法や測定方法に関する十分な研究は、ほとんどなかった。

本研究は、蛍光増白剤で処理された繊維製品が色見本として提示された場合に、その色見本となる繊維製品の色を再現する染料の配合処方と蛍光増白剤の染色濃度を予測する方法を確立することである。

筆者は、産業上広く利用されているキセノン光源を使ったポリクロマチック照明の積分球方式の分光光度計を使用して紫外部エネルギーをカットした場合としない場合の全分光放射輝度率からその両者の間の色差と蛍光増白剤の染色濃度との関係を把握し、これらの関係から蛍光増白剤の染色濃度予測モデル式を検討した。

## 1. はじめに

最近の繊維製品には、鮮やかさやパステル調の効果を与すために、生地の下晒しや仕上工程で、蛍光増白剤が用いられる。

これらの繊維製品の染色に際して、蛍光増白剤の濃度、各染料の配合処方などの決定は染色技術者の経験と勘にたよっているのが現状である。

この理由は、蛍光増白剤や蛍光性着色剤で処理された繊維製品の測定については、種々の研究<sup>1-5)</sup>が行われているが、いずれの方法も不正確であったり、条件づきの場合や、複雑な時間のかかる測定方法であったりしたため、日常、工業的に利用できるような測定方法ではなかったためであり、しかも、これらの蛍光増白処理された繊維製品に関して蛍光増白剤の濃度の予測方法や各染料の配合処方の予測方法に関する研究も、ほとんど行なわれていなかったためである。

本研究の目的は、繊維製品に使用された蛍光増白剤の染色濃度を予測する方法を確立することにある。これによって、蛍光増白剤と無蛍光性の染料を用いた場合のコンピュータ・カラーマッチング技術を完成することができる。

筆者は、繊維製品に使用された蛍光増白剤の染色濃度を予測するために、日本工業規格<sup>6)</sup>の測定方法に準拠して、産業上、広く利用されているキセノン光源を使ったポリクロマチック照明の積分球方式による分光光度計を使用して、紫外部エネルギーカットフィルターを使用しない場合と使用した場合の全分光放射輝度を測定し、この両者間の色差と蛍光増白剤の染色濃度との関係を把握し、これらの関係より蛍光増白剤の染色濃度の予測モデル式を検討したので報告する。

## 2. 試料の調製

### (1) 下晒し試料の調製

未シルケット加工綿ニットの下晒し染色物を以下の染色条件で、試料を用意した。

Whitex BF conc 0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5% o.w.f で染色した布。

染色条件

被染物：未シルケット加工綿

染料：Whitex BF conc

助剤：無水ボウ硝 10% o.w.f

浴比：1:50

温度、時間：40°C×30分

### (2) サンプル試料の調製

①Whitex BF conc 0.05% o.w.f に対して、Sf. sp. Yellow 3GF, Sf. sp. Br. Red BSF, Sf. sp. Turq. Blue BGF をそれぞれ (0.01%, 0.02%, 0.01%), (0.01%, 0.01%, 0.02%), o.w.f で染色した配合染色物を調製する。それぞれの配合染色物を順に MIX-1, MIX-2, と略称する。

②Whitex BF conc 0.2% o.w.f で処理した布に対して上記同様な配合比率で染色した配合染色物を調製する。それぞれの配合染色物を順に MIX-3, MIX-4 と略称する。

③Whitex BF conc 0.4% o.w.f で処理した布に対して、上記同様な配合比率で染色した配合染色物を調製する。それぞれの配合染色物を順に MIX-5, MIX-6 と略称する。

④Whitex BF conc 0.5% o.w.f で処理した布に対して上記同様な配合比率で染色した配合染色物を調製する。それぞれの配合染色物を順に MIX-7, MIX-8 と略称する。

### (3) 予測精度確認用試料の調製

①Whitex BF conc 0.1% o.w.f で処理した布に対して上記同様な配合比率で染色した配合染色物を調製する。それぞれの配合染色物を順に MIX-9, MIX-10 と略称する。

②Whitex BF conc 0.3% o.w.f で処理した布に対して上記同様な配合比率で染色した配合染色物を調製する。それぞれの配合染色物を順に MIX-11, MIX-12 と略称する。

以上、本実験で作成したサンプルを表1に示す。

## 3. 測定方法

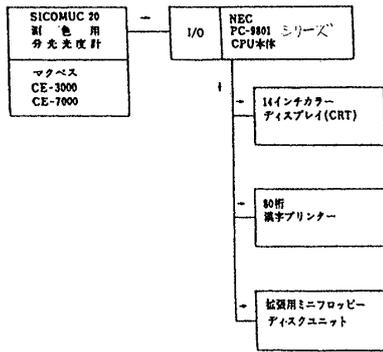
### (1) 測定装置

第1図システムを利用して、2. で調製されたそれぞれの配合染色物の分光放射輝度率および分光立体角反射率<sup>7)</sup>を、波長範囲400~700nm, 20nm間隔、波長精度±0.2nm以下、測定窓5×10mmで測定した。

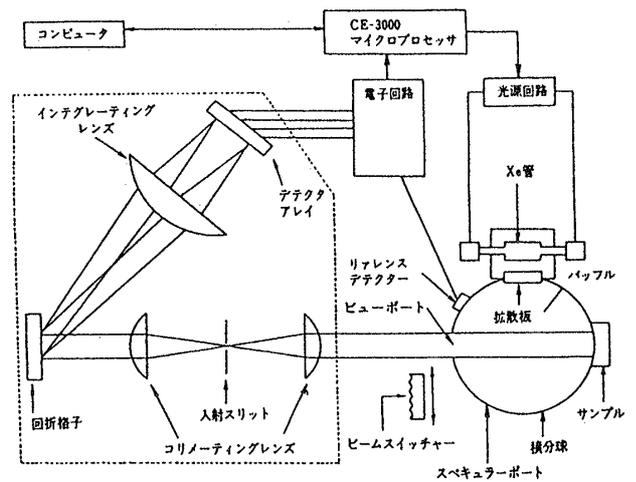
測定方法については、日本工業規格JISZ8717の6.4に記載の分光分布直接補正方法に準じて、マクベスCE-3000分光光度計にて測定した。

本分光光度計は、直径6インチの積分球、光源はパルスキセノン光源で、フィルターによってD<sub>65</sub>に変換、受光角は、垂直に対して8°方向の光学系(第2図)を採用している。

### (2) マクベスCE-3000分光光度計のJISZ8717に対する適合性



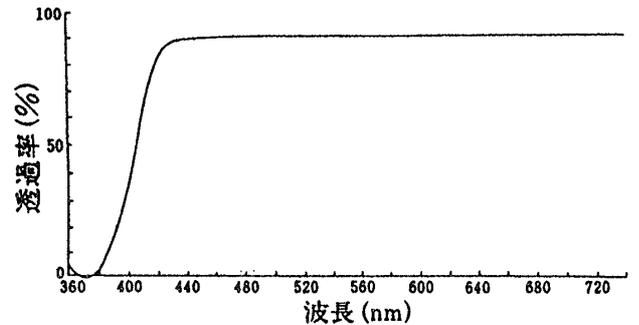
第1図 システムのハード構成



第2図 分光光度計の構造 (マクベスCE-3000)

表1 サンプル試料および予測精度確認用試料

サンプル名	有彩色染料		蛍光増白剤	
	染料名	処方 %o.w.f.	染料名	処方 %o.w.f.
MIX-1	Sf.sp.Yellow 3GF Sf.sp.Br.Red BSP Sf.SP.Turq.BLUE DGF	0.01 0.02 0.01	Whitex BP conc	0.05
MIX-2	同上	0.01 0.01 0.02	同上	0.05
MIX-3	同上	0.01 0.02 0.01	同上	0.2
MIX-4	同上	0.01 0.01 0.02	同上	0.2
MIX-5	同上	0.01 0.02 0.01	同上	0.4
MIX-6	同上	0.01 0.01 0.02	同上	0.4
MIX-7	Sf.sp.Yellow 3GF Sf.sp.Br.Red BSP Sf.SP.Turq.BLUE DGF	0.01 0.02 0.01	Whitex BP conc	0.5
MIX-8	同上	0.01 0.01 0.02	同上	0.5
MIX-9	同上	0.01 0.02 0.01	同上	0.1
MIX-10	同上	0.01 0.01 0.02	同上	0.1
MIX-11	同上	0.01 0.02 0.01	同上	0.3
MIX-12	同上	0.01 0.01 0.02	同上	0.3



第3図 紫外外部エネルギーカットフィルターの透過特性

表3 紫外蛍光測色誤差指数

	$\Delta E_1$	$\Delta E_2$	$\Delta E_3$	$F_{uv}$
CE-3000の照明光	1.70	0.51	0.15	0.79

表2 測色用の光 (D<sub>65</sub>) および試料面照明光 (CE-3000) で照明した時の全分光放射輝度率から測色用の光 (D<sub>65</sub>) の相対分光分布を用いて計算した蛍光試験色の三刺激値

	試験色 1			試験色 2			試験色 3		
	X <sub>10</sub>	Y <sub>10</sub>	Z <sub>10</sub>	X <sub>10</sub>	Y <sub>10</sub>	Z <sub>10</sub>	X <sub>10</sub>	Y <sub>10</sub>	Z <sub>10</sub>
D 65	79.40	83.51	88.85	79.58	83.64	89.85	79.40	83.86	89.22
CE-3000の照明光	78.92	83.24	86.27	79.42	83.51	88.98	79.36	83.77	88.95

照明したときの全分光放射輝度率から算出した。

なお、試料面照明光の相対分光分布は、カタログ値を用いた。本測定は、蛍光増白物体

色だけを扱ったものであるため、紫外蛍光測色誤差指数を式(1)によって求めた。

$$F_{uv} = \sum \Delta E_i / 3 \tag{1}$$

ここで  $F_{uv}$  : 紫外蛍光測色誤差指数  
 $\Delta E_i$  : 個々の蛍光試験色  $i$  ごとの測色誤差 (CIELAB) の値  
 $i$  : 蛍光試験色 1 ~ 3

求められた紫外蛍光測色誤差指数  $F_{uv}$  は、0.79 が得られた。これは、分光分布直接補正方法を用いる場合の紫外蛍光測色誤差指数  $F_{uv}$  の許容値、1.5 以内を十分に満足する値であった。因に、JISZ8902 に規定するキセノン標準白色光源<sup>8)9)</sup>では、 $F_{uv}$  は、1.4 である。その結果を表 2、表 3 に示す。

したがって、マクベス CE-3000 分光光度計の試料面照明光は、日本工業規格 JISZ8717 に規定する条件を満足している。

測定は、この規格書 6.4 記載の分光分布直接補正方法にしたがって、紫外外部エネルギーを含んだ全分光放射輝度率および紫外外部エネルギーカットフィルター (UCF と略す) を用いて、390nm 以下の紫外外部エネルギーをカットした分光放射輝度率を測定窓  $5 \times 10$ mm (試料面開口比は 0.003 以下) で測定した。

尚、ここで使用した UCF の透過特性を第 3 図に示した。

4. 計算

(1) 測色計算

測定された配合染色物の三刺激値<sup>10)</sup>は、以下の式で求めた。

$$X_{10} = K \int S_D(\lambda) \bar{x}_{10}(\lambda) \beta_{t,D}(\lambda) d\lambda \tag{2}$$

$$Y_{10} = K \int S_D(\lambda) \bar{y}_{10}(\lambda) \beta_{t,D}(\lambda) d\lambda \tag{3}$$

$$Z_{10} = K \int S_D(\lambda) \bar{z}_{10}(\lambda) \beta_{t,D}(\lambda) d\lambda \tag{4}$$

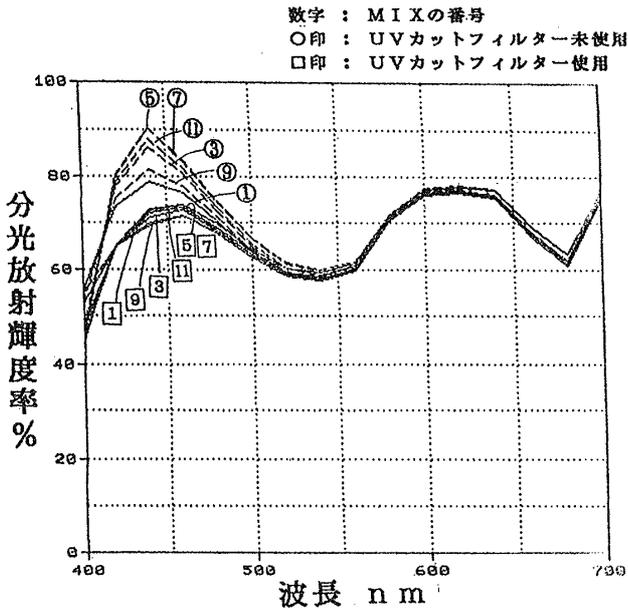
$$K = 100 / \int S_D(\lambda) \bar{y}_{10}(\lambda) d\lambda \tag{5}$$

ここに、 $S_D(\lambda)$  : 測色用の光の相対分光分布の値  
 $\bar{x}_{10}, \bar{y}_{10}, \bar{z}_{10}$  :  $X_{10}, Y_{10}, Z_{10}$  表色系における等色関数  
 $\beta_{t,D}(\lambda)$  : 全分光放射輝度率

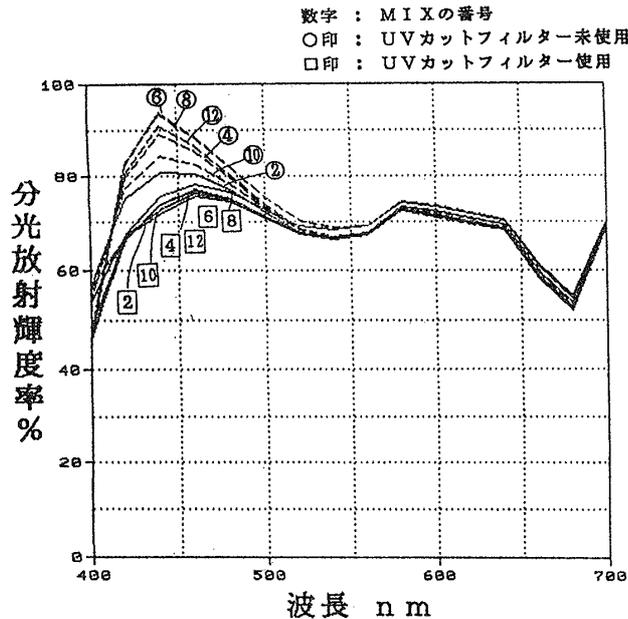
さらに、JISZ8729 に準じ、“CIE1976 ( $L^*a^*b^*$ ) 色空間”<sup>11~13)</sup> に従って蛍光増白剤未処理配合染色物に対する色差<sup>14)</sup>を以下の式で求めた。

$$L^* = 116(Y_{10}/Y_n)^{1/3} - 16 \tag{6}$$

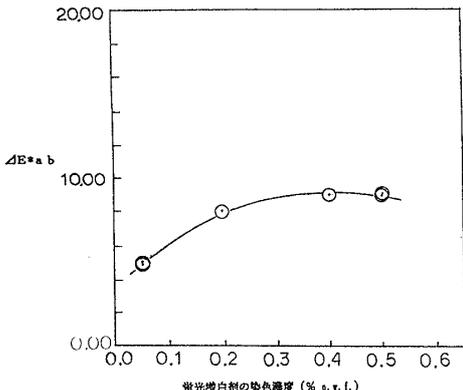
$$a^* = 500[(X_{10}/X_n)^{1/3} - (Y_{10}/Y_n)^{1/3}] \tag{7}$$



第 4 図 MIX-1, 3, 5, 7, 9, 11 の分光放射輝度率



第 5 図 MIX-2, 4, 6, 8, 10, 12 の分光放射輝度率



第 6 図  $\Delta E^*ab$  と蛍光増白剤の染色濃度 (MIX-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8)

表4 予測モデル式から予測した蛍光増白剤濃度

サンプルNo	実測 $\Delta E^*_{ab}$	蛍光増白剤濃度 %o.w.f.	
		実処方	予測値
MIX-1	4.91	0.05	0.05
MIX-3	7.75	0.20	0.23
MIX-5	8.67	0.40	0.36

表5 予測モデル式から予測した蛍光増白剤濃度

サンプルNo	実測 $\Delta E^*_{ab}$	蛍光増白剤濃度 %o.w.f.	
		実処方	予測値
MIX-2	4.77	0.05	0.04
MIX-4	7.76	0.20	0.23
MIX-6	8.67	0.40	0.36

表6 予測モデル式から予測した蛍光増白剤濃度

サンプルNo	実測 $\Delta E^*_{ab}$	蛍光増白剤濃度 %o.w.f.	
		実処方	予測値
MIX-9	5.85	0.10	0.10
MIX-10	5.99	0.10	0.10
MIX-11	8.10	0.30	0.26
MIX-12	8.28	0.30	0.29

$$b^* = 200[(Y_{10}/Y_n)^{1/3} - (Z_{10}/Z_n)^{1/3}] \quad (8)$$

ここに、 $X_n$ ,  $Y_n$ ,  $Z_n$ は完全拡散反射面の $X_{10}$ ,  $Y_{10}$ ,  $Z_{10}$ 系における三刺激値

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (9)$$

## 5. 結果と考察

本研究の目的は、蛍光増白剤で処理された繊維製品が色見本として、提示された場合に、その色見本となる繊維製品の色を再現する染料の配合処方および蛍光増白剤の染色濃度を予測する方法を確立することである。

一般的に、有彩色染料を用いず、蛍光増白剤だけで、蛍光性を付与する繊維製品にあつては、例えば、あらかじめ蛍光増白剤の染色濃度と白色度または蛍光強度との関係を求めておいて、蛍光性の繊維製品が色見本として提示された場合に、その白色度または蛍光強度

を求め、これから蛍光増白剤の染色濃度を予測する方法が考えられる。

本研究で取り扱う系は、上記の様な単純な系ではなく、有彩色染料の配合系と蛍光増白剤が共存する複雑な系を扱っている。

先に、蛍光分光放射輝度率と反射分光放射輝度率を測定する方法について検討し、UCFを用いることによって、十分な精度で蛍光分光放射輝度率と反射分光放射輝度率を分離できることを報告<sup>15)</sup>し、さらに先の研究で測定された反射分光放射輝度率を目標色として有彩色染料の配合処方が予測できることを報告<sup>16)</sup>した。

本研究における実験は、MIX-1~MIX-12をUCFを使用しない場合と、使用した場合の全分光放射輝度率を測定し(第4図~第5図)、この両者の全分光放射輝度率間の色差を求めて、この色差と蛍光増白剤の染色濃度との関係について検討する。

また、蛍光増白剤の染色濃度が0.4%~0.5%以上の場合には、オーバーダイニングと呼ばれ、一般に増白効果がなくなる。したがって、本研究では、一般的に、染色業界で使用される濃度範囲(0.05%~0.4%o.w.f)で蛍光増白剤の濃度予測式を検討する。

その結果を第6図に示した。

第6図は、MIX-1~MIX-8についての $\Delta E^*_{ab}$ と蛍光増白剤の染色濃度との関係を示している。

この結果から判かる様に、 $\Delta E^*_{ab}$ は、蛍光増白剤の染色濃度が増加するにしたがい、増加し、蛍光増白剤の染色濃度が0.4%~0.5%o.w.fでピークに達し、それ以上の濃度で減少することが認められた。

この現象は、蛍光増白剤の染色濃度が増加するにつれて、紫外励起による蛍光発光量が増加し、0.4%~0.5%o.w.fで発光量は最大となり、これ以上の濃度になると蛍光増白剤自身の着色(黄色味に染着)<sup>17)</sup>と、同時に濃度消光現象が現われた結果、 $\Delta E^*_{ab}$ が減少したものと考えられる。

したがって、以上の結果から、蛍光増白剤の染色濃度を予測するために、 $\Delta E^*_{ab}$ と蛍光増白剤の染色濃度との関係から二次式近似が妥当と考え、以下の予測モデル式を提案する。

$$E = \alpha \cdot C^2 + \beta \cdot C + T$$

ここで EはCIE1976L\*a\*b\*表色系における色差

$$C = 30 \cdot F$$

F: 蛍光増白剤の染色濃度%o.w.f

ただし  $F \leq 0.4$

$$\alpha = -0.031$$

$$\beta = 0.783$$

$$T = 3.840$$

ここで、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $T$ は、使用した蛍光増白剤によって決る係数である。

本予測モデル式の妥当性を評価するために、MIX-1, 2, 3, 4, 5, 6, について、実際に染色した蛍光増白剤濃度と本予測モデル式から予測した染色濃度値を表4, 表5にまとめた。

この結果からわかる様に、実処方と予測値との誤差は0.04%o.w.f以内であり、染色によりこの差を確認すると色差は0.35となった。この色差以内ならば視感判定の観点から評価すれば、“ほとんど差が認められない”～“差がきわめてわずかに認められる”範囲であり、その予測精度は、良好であると判断される。

さらに、本予測モデル式の精度評価を行うために、未知サンプルとしてMIX-9, MIX-10, MIX-11, MIX-12を用いてその予測精度を吟味した。結果を表6に示す。

これの予測値は、実処方との誤差0%～0.04%o.w.fに収まっており、この誤差は、視感判定評価からすれば、“ほとんど差が認められない”～“差がきわめてわずかに認められる”範囲となった。したがって、本予測モデル式を用いて、予測した蛍光増白剤の染色濃度は、実用レベルにあると判断される。

以上の結果から、紫外部エネルギーカットフィルターを用いない場合と、用いた場合の全分光放射輝度率から色差を求めこの色差から本予測モデル式を用いることにより蛍光性着色物の蛍光増白剤の染色濃度の予測が可能となる。

## 6. 謝辞

本研究にあたり、染色の協力をいただいた住友化学工業(株)精密化学研究所染色研究室に感謝の意を表します。

また、実験協力をいただいた(株)住化分析センターカラーシステム事業部の親本英則氏、田中康子嬢に感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) F. T. Simon.; J. Color Appearance, 1, No 4 (1972) 5
- 2) E. Allen.; Textile Chem & Colourists, 4, No 7 (1972) 187

- 3) E. Allen.; Journal of Color & Appearance, 1 No 5 (1972) 35
  - 4) E. Allen.; Applied Optics, Vol 12, No 2 (1973) 289
  - 5) F. W. Billmeyer, Jr.; Color Research and Application, 13, No 5 (1988) 318
  - 6) JISZ8717 (1989); 蛍光物体色の測定方法
  - 7) JISZ8722 (1982); 物体色の測定方法
  - 8) JISZ8720 (1983); 測色用の標準の光及び標準光源
  - 9) JISZ8902 (1984); キセノン標準白色光源
  - 10) JISZ8701 (1982); XYZ表色系及びX<sub>10</sub>Y<sub>10</sub>Z<sub>10</sub>表色系による色の表示方法
  - 11) R. W. G. Hunt; Color Research and Application, 2 (1977) 55, 109
  - 12) R. W. G. Hunt; Color Research and Application, 3 (1978) 79
  - 13) JISZ8729 (1980); L\*a\*b\*表色系及びL\*u\*v\*表色系による物体色の表示方法
  - 14) JISZ8730 (1980); 色差表示方法
  - 15) 鈴鹿, 親本; 染色工業, 39, No 6 (1991) 21
  - 16) 鈴鹿, 井上, 親本; 染色工業, 41, No 2 (1993) 40
  - 17) R. Anliker, G. Muller; "Fluorescent Whitening Agents", Georg Thieme Publishers Stuttgart (1975)
- (受付: 1993年8月17日)

## 著者紹介



すずかまさかず  
鈴鹿正和

昭和21年11月17日生

昭和44年3月京都工芸繊維大学色染工芸学科卒業

昭和46年4月同上大学大学院修士課程修了

昭和46年4月住友化学工業(株)入社、大阪研究所に勤務後、現在、(株)住化分析センターカラーシステム事業部長

日本色彩学会、照明学会、色材学会、日本塗装技術協会