ガラス管の外面に紫外線吸収膜を 塗布した蛍光ランプ

正会員 田屋 明* 正会員 新羅 久美**
高柳 敬志*** 宮崎 信幸***

Fluorescent Lamp with a UV-absorption Film Coated Outside the Glass Tube

Akira Taya (Member)

(Research & Development Center, Toshiba Corporation)

Hisami Nira (Member)

(Lighting Engineering Division, Toshiba Corporation)

Takashi Takayanagi and Nobuyuki Miyazaki

(Research & Development Division, Asahi Glass CO., LTD)

ABSTRACT

The light emitted from the conventional fluorescent lamps contains a small amount of ultraviolet (UV) radiation, which causes color change or bleaching of the illuminated objects. Thus, in the presence of paintings and printed matters, application is made of the UV-free fluorescent lamps with a UV-absorption layer deposited in- or outside of the glass tube. However, the UV-absorbing materials employed so far have been fast-deteriorating, and made luminous flux or color rendering properties inferior to the lamps without the absorption layer.

By applying outside the tube a solvent-soluble fluororesin containing a UV-absorbing substance, a UV-free fluorescent lamp is obtained without the above mentioned disadvantages.

1. ま え が き

通常の蛍光ランプの光の中には少量の紫外線が含まれており、これが被照射体の変色や退色を引き起こす。そのため、絵画や印刷物または商品価値の高いものなどの照明には、無紫外線蛍光ランプ（以下、NU ランプと呼ぶ）が使用されている。

NU ランプには、(1)ガラス管の内面に紫外線を吸収する酸化チタン (TiO₂) を塗布し、その上に蛍光体層を形成したもの¹⁾ および、(2)紫外線吸収剤を含む樹脂をガラス管の外面に塗布したものがある²⁾³⁾。しかし、前者は紫外線の遮断に伴い全光束や演色性などのランプ特性がある程度犠牲になり、また後者は耐候性および耐久性などの点で必ずしも満足できるものではなかった。

われわれは、後者の方法による NU ランプに注目し耐候性および耐久性の優れた樹脂について検討し、溶剤可溶性ふっ素樹脂⁴⁾

を取り上げ NU ランプへの適用を試みた。

以下、この樹脂の特性およびこの樹脂を用いた NU ランプの特性について報告する。

2. 溶剤可溶性ふっ素樹脂

2.1 基本分子構造

従来のふっ素樹脂は耐久性、耐薬品性、耐熱性に優れている。一方、融点が高く、溶剤に溶けにくく、さらに透明性が低く、基材への密着性が悪いなどと、コーティング用樹脂として重大な欠点を有していた。最近開発された溶剤可溶性塗料用ふっ素樹脂⁴⁾（以下、LF 樹脂と呼ぶ）は、図 1 に示すようなフロロオレフィンとビニルエーテルモノマーとの完全な交互共重合体を基本骨格とする分子構造を有する新しい含ふっ素高分子である。

R: アルキル基 およびその誘導体

図 1 LF 樹脂の基本分子構造

* 株式会社総合研究所 〒210 川崎市幸区小向東芝町 1
1 Komukai Toshibacho, Saiwai-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa
210 Japan

** 株式会社照明技術部 〒237 横浜賀市船越町 1-201-1
201-1 Funakoshihiko 1, Yokosuka-shi, Kanagawa 237 Japan

*** 旭硝子株式会社研究開発部玉川分室 〒210 川崎市幸区塚越 3-474-2
474-2 Tsukakoshi 3, Saiwai-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210 Japan
本論文の一部は、筆者らが昭和60年度第18回照明学会全国大会で講演したものである。

2.2 基本物性

LF 樹脂の基本物性を表 1 に示す。LF 樹脂は 45～50℃ にガラス転移点をもつ透明な非晶性ポリマーで、そのふっ素含有量は 25～30 wt% である。また、側鎖の OH 基に架橋剤を反応させることにより、溶剤に不溶の強じんな塗膜が得られ、極性の高い COOH 基によって、基材への密着性および架橋剤との相溶性を向上させることができる。これらの OH 基および COOH 基の含有量は目的に応じて調節できる。

表 1 LF 樹脂の基本物性

比重	1.40
平均分子量 (GPC 法)	Mn=20,000, Mw=50,000
ふっ素含有量	25～30 wt%
OH 価	47～52 mg KOH/g
酸価	0～5 mg KOH/g
ガラス転移温度	45～50℃
熱分解開始温度	240～250℃
溶解度パラメーター (計算値)	8.8

2.3 溶剤への可溶性

LF 樹脂は、従来のふっ素樹脂の優れた特性を犠牲にすることなく、塗料樹脂としての欠点を解決した溶剤可溶性のふっ素樹脂で、芳香族、ケトン、エステル、アルコール系などほとんどすべての有機溶剤に溶ける。したがって汎用塗料と同様の施行が可能である。

3. 樹脂塗膜の特性

3.1 耐候性および耐久性

LF 樹脂塗料を NU ランプに適用した場合、塗膜は紫外線源の近傍にあるため、特に高い耐紫外線性を要求される。この LF 樹脂塗膜と既存の樹脂塗膜の耐候性、および耐久性を比較するために、集光形促進試験およびウェザメータによる促進曝露試験を行なった。

図 2 集光形促進試験

図 2 に集光形促進試験の結果を示す。これは、アリゾナ砂漠で自然光を集光して照射（横軸の対応年数は東京における年間の光の総量に換算してある）した場合の塗膜表面の光沢の変化、すなわち光沢保持率* を表わしている。この結果によると、比較的耐候性が良いとされている市販のアクリル樹脂塗膜に比べ、LF 樹脂塗膜は、表面光沢の低下がきわめて小さく劣化の程度に格段の差がある。次にウェザメータによる促進曝露試験の結果を図 3 に示す。上記の試験結果と同様に、既存の樹脂塗膜に比べ LF 樹脂塗膜は高い光沢保持率を示し、劣化しにくいことがわかる。

以上の耐候性試験の結果から明らかなように、LF 樹脂は既存

* 光沢保持率 = $\frac{60^\circ - 60^\circ \text{鏡面光沢度 (照射後)}}{60^\circ - 60^\circ \text{鏡面光沢度 (初期値)}} \times 100 (\%)$ 。

図 3 ウェザメータによる促進曝露試験

の高分子材料に見られない高耐候性、すなわち高い耐紫外線性を有していることがわかる。これは、図 1 に示したようにビニルエーテル単位がフロロレフィン単位ではさまれており、完全な交互共重合体であり、このような交互配列によって本来安定なフロロレフィン単位に加えて、ビニルエーテル単位までもその炭素-炭素あるいは炭素-水素結合を立体的ないし電子的に保護、強化し、線外線劣化の原因となるラジカルの発生、および伝播を阻止するためである。

3.2 透明性

LF 樹脂塗膜（膜厚：25 μm）の光線透過率を測定したところ、近紫外から可視領域までの広範囲で高い透過率を示した。その透過率は可視領域で 90%，近紫外領域で 70% 以上という他の樹脂に見られない優れた透明性である。

3.3 紫外線の吸収

LF 樹脂は上記のように、紫外領域での透過率も高く NU ランプへの適用にあたっては、ランプより発生する紫外線を吸収、遮断する塗膜に変成することが必要である。

まず、紫外線吸収剤として、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリシレート系、置換アクリロニトリル系、ニッケル錯体系、ヒンダートアミン系、超微粒酸化チタンおよび透明ベンガラを取り上げ、これらの紫外線の吸収能力、可視領域の光線透過率、耐熱性および LF 樹脂との相溶性などについて調べた。この結果、上記の条件がすべて満足できるものは、ベンゾフェノン系とベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤であった。

そこで、この 2 種類の紫外線吸収剤を用いて LF 樹脂の変成を行なった。

これらの紫外線吸収剤配合の LF 樹脂塗膜をガラス板（厚さ 1.5 mm）の上に、膜厚 25 μm となるように形成させた。図 4 に光線透過率を示す。いずれも可視領域の透過率は高く、ガラス板

図 4 塗膜の光線透過率

そのものと全く変わらない。一方、紫外領域ではベンゾフェノンを用いたものは350 nm、また、ベンゾトリアゾールのほうは380 nm以下の紫外線を完全に吸収する。以上のような特徴を有するLF樹脂をNUランプに適用した場合について以下に述べる。

4. 無紫外線（NU）蛍光ランプへの適用

4.1 供試蛍光ランプ

ランプ試験は、直管20 W（FL 20 S形）の演色性区分（JIS Z 9112-1983）における、普通形（昼光色、D、以下D形ランプと呼ぶ）、演色A形（白色、W-DL、以下W-DL形ランプと呼ぶ）、および演色AAA形（白色、W-EDL、以下W-EDL形ランプと呼ぶ）に属する試作ランプを用いて行なった。

4.2 塗膜の形成

上記の蛍光ランプの外面に、前述のLF樹脂を主成分とし、紫外線吸収剤（ベンゾフェノンおよびベンゾトリアゾール）、および硬化剤（イソシアネート）を配合した塗料（溶媒：キシレン）を用いて図5に示すような手順で塗膜を形成した。

図5 塗膜の形成方法

LF樹脂塗料の塗布はスプレーガンを用い、蛍光ランプを水平に保ち回転しながら行なった。次いで、ランプを回転させたまま約2分間自然乾燥（セッティング）し、140～150℃の温度で約5分間熱風乾燥した。このようにして得られたランプのLF樹脂塗膜の膜厚を測定したところおよそ25 μmであった。

4.3 分光エネルギー分布

4.3.1 紫外線吸収剤による違い

2種類の異なる紫外線吸収剤を配合したLF樹脂塗膜を、D形ランプの外面に形成した。これらの蛍光ランプの紫外領域（300

図6 紫外線吸収剤の異なるLF樹脂塗膜を設けたD形ランプ（FL 20 S）の分光エネルギー分布

nm）から、可視領域（760 nm）の分光エネルギー分布を図6に示す。ベンゾトリアゾールを紫外線吸収剤として用いたものは、313および365 nmの水銀輝線が完全に吸収されているのに対して、ベンゾフェノンのほうは365 nmの水銀輝線スペクトルがごく少量ではあるが認められる。このため、紫外線吸収剤としてはベンゾトリアゾールを選択し、以下の試験を行なった。

4.3.2 従来品および通常品との比較

酸化チタンをランプの内面に塗布した、従来のランプ（以下、従来品と呼ぶ）、および紫外線吸収膜なしの同種のランプ（以下、通常品と呼ぶ）と、LF樹脂塗膜をランプ外面に形成したランプ（以下、開発品と呼ぶ）の分光エネルギー分布を比較して、図7（D形ランプ）、図8（W-DL形ランプ）および図9（W-EDL形）に示す（なお、分光エネルギー分布は436 nmの水銀輝線が100.0となるように規格化してある）。

まず、紫外領域の分光エネルギー分布を見ると、D形、W-DL

図7 D形ランプ（FL 20 S）の分光エネルギー分布

図8 W-DL形ランプ（FL 20 S）の分光エネルギー分布

図9 W-EDL形ランプ（FL 20 S）の分光エネルギー分布

形および W-EDL 形ランプの開発品および従来品は、通常品に含まれている 313 nm, および 365 nm の水銀輝線を完全に吸収していることがわかる。一方、可視領域の分光エネルギー分布では、いずれの形のランプにおいても開発品は通常品とほとんど変わらないのに対して、従来品はこの両者に比べ水銀輝線（主に 436 nm）と蛍光エネルギーの比率が異なる。特に W-EDL 形ランプにおいてその傾向が強い。

4.4 紫外線の放射量

紫外線強度計 (UVR-365) を用いて、試作ランプの紫外線の放射量を測定した。表 2 に示すように、D 形、W-DL 形および W-EDL 形ランプのいずれにおいても、通常品に紫外線が検出されるのに対し、開発品および従来品には全く検出されない。

表 紫外線の放射量 (FL 20 S, 0 時間値)

	紫 外 線 吸 収 膜	UV放射量($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)
D形ランプ	なし(通常品) LF 樹脂(開発品), TiO_2 (従来品)	5.47 0.00
W-DL形ランプ	なし(通常品) LF 樹脂(開発品), TiO_2 (従来品)	4.27 0.00
W-EDL形ランプ	なし(通常品) LF 樹脂(開発品), TiO_2 (従来品)	0.95 0.00

4.5 全光束および演色性

D形, W-DL 形, および W-EDL 形の試作ランプ (FL 20 S) の測光および測色を行なった結果を表 3 示す.

表 3 試作蛍光ランプの諸特性 (FL 20 S, 0 時間値)

ラ ン プ	紫 外 線 吸 収 膜	全 光 束 (lm)	色 温 度 (K)	偏 差 (uv)	色 度		演 色 評 価 数								
					<i>x</i>	<i>y</i>	R _a	R ₉	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃	R ₁₄	R ₁₅	
D 形	なし (通常品)	1130	6250	+0.012	0.315	0.349	74	−69	55	62	70	68	96	52	
	LF 樹脂 (開発品)	1133	6250	+0.013	0.316	0.351	74	−67	55	62	71	69	96	53	
	TiO ₂ (従来品)	1070	6000	+0.014	0.319	0.357	73	−70	55	62	70	68	96	51	
W-DL 形	なし (通常品)	1017	5100	+0.003	0.342	0.355	83	30	65	71	73	79	95	76	
	LF 樹脂 (開発品)	1007	5100	+0.003	0.342	0.356	83	31	66	72	73	80	95	76	
	TiO ₂ (従来品)	955	4900	+0.005	0.350	0.367	83	32	67	72	75	80	96	76	
W-EDL 形	なし (通常品)	936	5000	−0.001	0.344	0.349	99	97	96	96	98	97	99	97	
	LF 樹脂 (開発品)	935	5000	0	0.345	0.350	99	97	96	97	98	97	99	97	
	TiO ₂ (従来品)	880	4900	+0.004	0.347	0.361	97	96	90	95	94	94	97	95	

全光束はいずれの形のランプにおいても、開発品は通常品とほとんど差がないのに対し、従来品は5%前後低くなっている。次に光色を見ると、開発品は通常品と変わらないのに対して、従来品は色温度がおおよそ200 K低くなり、一方、偏差は高くなる傾向にある。これは、前記の分光エネルギー分布における従来品の挙動（水銀輝線と蛍光エネルギーの比率が変化する）で説明ができる。

演色評価数 (R_a および $R_9 \sim R_{15}$) を見ると、開発品は通常品と同等な演色性を有するのに比べ、従来品は W-DL 形においては差がないものの、D形および W-EDL 形ランプにおいては、開発品および通常品に比べ演色性が少し損なわれる。

4.6 働 程 特 性

上記の W-EDL 形ランプの3,000時間までの働程特性を 図 10 に示す。開発品の光束維持率は通常品とほとんど変わらない。こ

図 10 W-EDL 形ランプ (FL 20 S) の働程特性

れは、光束維持率の低下は蛍光体の劣化によるもので、LF 樹脂塗膜の劣化によるものではないことを表わしている。また、3,000 時間点灯後も紫外線は全く検出されない。

一方、従来品は1,000時間までは開発品と大差がないものの、それ以降は2~3%光束維持率に差が生ずる。これは、酸化チタンが時間の経過に伴い、少しずつ着色するためと考えられる。この従来品の3,000時間点灯後のランプ外観に黄変が認められた。

5. あとがき

溶剤可溶性のふっ素樹脂を主成分とする塗料を、ガラス管の外
面に塗布した無紫外線蛍光ランプは、(1)同種の通常品（紫外線吸

収膜なし)と同等の全光束を有し、従来品(酸化チタンを内面に塗布したもの)に比べおよそ5%高い。(2)染色性も通常品と同等である。(3)紫外線の吸収能力は従来品と同等である。(4)3,000時間点灯後も、ガラス外面の塗膜に劣化は認められないなどの特徴を有する。

今後、この種の蛍光ランプは需要が伸びる可能性があり、応用をさらに考えて行きたい。

参考文献

- (1) 東ほか：照学誌 **45**-4 (昭36) 145~148
- (2) Anderson, H. A., Wasdyke, A. P.: Illum. Engng. **58**-12 (1963) 723~728
- (3) Verdu, J.: Lux **61** (1971) 36~38
- (4) 小島, 山辺：有機合成化学 **42**-9 (昭59) 841~849

(受付1985年6月3日)