

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6186732号  
(P6186732)

(45) 発行日 平成29年8月30日 (2017.8.30)

(24) 登録日 平成29年8月10日 (2017.8.10)

(51) Int. Cl.

F I

C09K 11/08 (2006.01)  
 C09K 11/64 (2006.01)  
 C09K 11/63 (2006.01)  
 C09K 11/62 (2006.01)

C09K 11/08 A  
 C09K 11/64 CPM  
 C09K 11/63 CPK  
 C09K 11/62 CPJ  
 C09K 11/08 B

請求項の数 7 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2013-14810 (P2013-14810)  
 (22) 出願日 平成25年1月29日 (2013.1.29)  
 (65) 公開番号 特開2014-145040 (P2014-145040A)  
 (43) 公開日 平成26年8月14日 (2014.8.14)  
 審査請求日 平成27年11月18日 (2015.11.18)

(73) 特許権者 000174541  
 堺化学工業株式会社  
 大阪府堺市堺区戎島町5丁2番地  
 (74) 代理人 110000914  
 特許業務法人 安富国際特許事務所  
 (72) 発明者 森 健治  
 大阪府堺市堺区戎島町5丁1番地 堺化学  
 工業株式会社内  
 (72) 発明者 中尾 日六士  
 大阪府堺市堺区戎島町5丁1番地 堺化学  
 工業株式会社内  
 (72) 発明者 小林 恵太  
 大阪府堺市堺区戎島町5丁1番地 堺化学  
 工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 応力発光材料用組成物の製造方法、その製造方法によって得られる応力発光材料用組成物、及びその組成物から製造した応力発光材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミナボールを粉碎媒体とする粉碎媒体攪拌型粉碎機を備えた反応容器中に、水及び／又は有機溶媒と、アルカリ土類金属化合物と、希土類化合物と、第13族元素化合物を供給する工程(1)と、

該反応容器中で、粉碎媒体攪拌型粉碎機の粉碎媒体に与える相対遠心加速度を  $G (m / s^2)$  として、 $G \leq 5$  の条件で原料混合物の混合処理を行い、スラリーを得る工程(2)と

を含む応力発光材料用組成物の製造方法。

【請求項 2】

前記スラリー中の全粒子の粒度分布から算出される  $D_{50}$  が  $2.3 \mu m$  以下、 $D_{90}$  が  $3.7 \mu m$  以下である、請求項1に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記粉碎媒体攪拌型粉碎機が、遊星ミル、ビーズミル、及び振動ミルからなる群から選択されるいずれか1種である

請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

前記アルカリ土類金属化合物が、カルシウム化合物、ストロンチウム化合物、バリウム化合物のうち少なくとも一種である

請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記希土類化合物が、セリウム化合物、ネオジム化合物、ユーロピウム化合物、ジスプロシウム化合物、ホルミウム化合物、及びエルビウム化合物のうち少なくとも一種である請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記第 13 族元素化合物が、ホウ素化合物、アルミニウム化合物、ガリウム化合物、インジウム化合物、及びタリウム化合物のうち少なくとも一種である請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の製造方法によって得られた組成物を焼成する工程を含む

10

応力発光材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、応力発光材料用組成物の製造方法、その製造方法によって得られる応力発光材料用組成物、及びその組成物から製造した応力発光材料に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、物質が外部からの刺激を与えられることによって、室温付近で可視光を発する発光材料が知られている。これまで発光材料としては、紫外線、電子線、X線、放射線、電界、化学反応等の刺激によって発光するものが知られている。これに対し、摩擦、剪断力、衝撃力、振動等の機械的作用を加えて内部に応力を生じさせることにより発光させる材料、すなわち応力発光材料もこれまでにいくつか提案されている。このような応力発光材料は、センサなどとして各種電子部品等に応用されることが期待されている。そのような応力発光材料の一例として、例えば特許文献 1 及び 2 にはアルミン酸塩を母体とした材料が報告されている。

20

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

30

【特許文献 1】特許第 3 5 1 1 0 8 3 号公報

【特許文献 2】特許第 5 0 0 7 9 7 1 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

しかしながら従来の応力発光材料は、発光輝度が不十分な場合があり、その応用分野が限られている、という問題があった。またこれまで報告されている応力発光材料は、実験室レベルなどの小規模での検討が主であり、社会において広く利用されるためには工業的な規模で生産する必要がある。

## 【0005】

40

例えば、先行技術（例えば上記特許文献 1 又は 2）の開示内容に基づいて実際に従来品を工業的レベルで製造すると、得られた応力発光材料の輝度が不十分な場合があり品質が安定せず、実用に耐えうるものではなかった。従って安定的な品質を有する高輝度の応力発光材料、及びそのような応力発光材料を効率良く製造できる大量生産に適した方法が求められていた。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

上記事情を鑑み、本発明者らは、新規な応力発光材料用組成物の製造方法の開発を目的として検討した結果、本発明に至った。即ち本発明の第一の態様は、

粉碎媒体攪拌型粉碎機を備えた反応容器中に、水及び／又は有機溶媒と、アルカリ土類金

50

属化合物と、希土類化合物と、第 13 族元素化合物を供給する工程 (1) と、  
該反応容器中で、原料混合物の混合処理を行い、スラリーを得る工程 (2) と  
を含む応力発光材料用組成物の製造方法に関する。

【0007】

本発明の第二の態様は上記製造方法によって得られる応力発光材料用組成物に関する。

【0008】

本発明の第三の態様は、上記組成物から製造した応力発光材料に関する。

【発明の効果】

【0009】

本発明の製造方法は、従来品と比べて発光輝度の高い応力発光材料を製造するのに適した  
組成物を工業的規模で得ることができる方法である。得られた応力発光材料用組成物から  
製造される応力発光材料は十分な発光輝度を有しており、また工業的規模での製造に関わ  
らず品質のばらつきが少なく安定していることから、様々な用途への展開が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図 1】実施例 1 - 1 で得られる応力発光材料用組成物の粒子径分布を示すグラフである  
。

【図 2】実施例 1 - 2 で得られる応力発光材料用組成物の粒子径分布を示すグラフである  
。

【図 3】実施例 1 - 3 で得られる応力発光材料用組成物の粒子径分布を示すグラフである  
。

【図 4】実施例 1 - 4 で得られる応力発光材料用組成物の粒子径分布を示すグラフである  
。

【図 5】比較例 1 で得られる応力発光材料用組成物の粒子径分布を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

< 応力発光材料用組成物の製造方法 >

まず本発明の第一の態様である、応力発光材料用組成物の製造方法について説明する。上  
記製造方法は、粉碎媒体攪拌型粉碎機を備えた反応容器中に、水及び / 又は有機溶媒と、  
アルカリ土類金属化合物と、希土類化合物と、第 13 族元素化合物を供給する工程 (1)  
と、該反応容器中で、原料混合物の混合処理を行い、スラリーを得る工程 (2) とを含む  
方法である。

【0012】

まず工程 (1) について説明する。上記アルカリ土類金属化合物としては、特に限定され  
ないが、Be、Mg、Ca、Sr、及びBaから選択される 1 種以上の金属の化合物が挙  
げられる。その化合物としては、例えば上記金属の炭酸塩、酸化物、塩化物、硫酸塩、硝  
酸塩等が挙げられる。なかでもカルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、及びバリ  
ウム (Ba) から選択される少なくとも 1 つの金属の化合物が好ましく、取り扱いが容易  
な点で特に炭酸ストロンチウムが好ましい。

【0013】

希土類化合物の例としては、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、G  
d、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等から選択される 1 種以上の金属の化合  
物が挙げられる。その化合物としては、例えば上記金属の炭酸塩、酸化物、塩化物、硫酸  
塩、硝酸塩等が挙げられる。なかでもセリウム (Ce)、ネオジム (Nd)、ユーロピウ  
ム (Eu)、ジスプロシウム (Dy)、ホルミウム (Ho)、及びエルビウム (Er) か  
ら選択される少なくとも 1 つの金属の化合物が好ましく、さらにそのなかでもユーロピウ  
ム (Eu) の化合物が好ましく、取り扱いが容易な点で特に酸化ユーロピウムが好ましい  
。これはEuが材料の発光中心として強く作用する元素だからである。

【0014】

第 13 族元素化合物の例としては、特に限定されないが、B、Al、Ga、In、Tl等

10

20

30

40

50

から選択される１種以上の元素の化合物が挙げられる。その化合物としては、例えば酸化物、水酸化物、塩化物、硫酸塩、硝酸塩等が挙げられる。なかでもアルミニウム（Ａ１）の化合物が好ましく、取り扱いが容易な点で特に酸化アルミニウムが好ましい。

【００１５】

本発明の製造方法においては、分散媒として水及び／又は有機溶媒を用いる。上記有機溶媒としては、特に限定されないが、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール等のアルコールやアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類といった水溶性有機溶媒が挙げられる。また本発明の効果を損なわない範囲で他の分散媒を含んでいてもよい。

【００１６】

原料混合物には、さらに、粒子の分散性を高めるための分散剤を添加してもよい。分散剤の例としては、特に限定されないが、アニオン系界面活性剤やノニオン系界面活性剤が用いられる。アニオン系界面活性剤としては、ポリカルボン酸アンモニウム、ポリカルボン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム等が挙げられ、ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンモノ脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノ脂肪酸エステル等が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、また２種以上を組み合わせ使用してもよい。

【００１７】

原料混合物には、さらに、応力発光特性を向上させる目的でドーパントを添加してもよい。ドーパントはアルカリ土類金属サイトに対して添加するものと第１３族元素サイトに添加するものがある。

【００１８】

アルカリ土類金属サイトに対してドーブする元素としてはＣａ、Ｓｒ、Ｂａ等の同族金属やＣｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｅｕ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ等の希土類元素を使用することができる。これらはイオン半径や価数の異なる元素で置換することにより格子欠陥が形成され、結晶構造がより歪みやすくなる結果、応力発光能が向上するため好ましい。

【００１９】

また第１３族元素サイトに対してドーブする元素としてはＢ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｔｌ等の同族元素を使用することができる。これらは前段記載と同様な理由から好ましい。

【００２０】

原料混合物には、さらに、粒子の結晶性を高めるためにフラックス成分を添加しても良い。上記フラックス成分としては、特に限定されないが、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化アルミニウム、フッ化アンモニウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、臭化アンモニウム、ヨウ化アンモニウム、ヨウ化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウム、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム等の化合物が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、また２種以上を組み合わせ使用してもよい。

【００２１】

工程（１）の後、工程（２）において粉碎媒体攪拌型粉碎機を備えた反応容器中で原料混合物の混合処理を行い、スラリーを得る。この混合処理によって、原料の粉碎、混合、及び分散媒中への分散が同時に行われる。

【００２２】

ここで、粉碎媒体攪拌型粉碎機とは、粉碎容器内に粉碎媒体を投入し、被粉碎物とともに、粉碎容器を揺動、回転（自転又は公転）させて攪拌するか、粉碎媒体を攪拌部で直接攪拌して、粉碎を行う粉碎機をいう。

【００２３】

粉碎媒体攪拌型粉碎機の例としては、特に限定されないが、遊星ミル、ビーズミル、及び振動ミルからなる群から選択されるいずれか１種であるのが好ましい。なかでも、自転、公転を伴う遊星ミルが特に好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 4 】

上記粉碎媒体としては、特に限定されないが、アルミナボール、ジルコニアボール、窒化珪素ボール、窒化炭素ボール、ガラスビーズ、ナイロン被覆鉄芯ボール等が挙げられ、直径 10 mm 以下のものが主に使用される。なかでもアルミナボールが好ましい。これは原料混合物成分元素として第 13 族元素が含まれているため、同族の元素で構成される材質のボールからその成分が混入したとしても不純物として作用する影響が小さいためである。

## 【 0 0 2 5 】

目的に応じた大きさの粉碎媒体を使用することで、粉碎容器中で原料混合物が粉碎媒体と共に強力に攪拌されて、効率的に粉碎、混合、及び分散媒中への分散を行うことができる。

10

## 【 0 0 2 6 】

特に限定されないが、本発明においては、上記工程 (2) を、上記粉碎媒体攪拌型粉碎機の粉碎媒体に与える相対遠心加速度を  $G$  ( $m/s^2$ ) として、 $G \geq 5$  の条件で行うのが好ましい。 $G < 5$  のような低速回転条件では、原料の分散や粉碎が十分でなく、得られる発光体の発光輝度が不十分である。 $G$  の上限は特に限定はなく、粉碎媒体攪拌型粉碎機的能力や仕様に基づいて当業者が通常の運転条件範囲で適宜設定することができる。

## 【 0 0 2 7 】

ここで「遠心加速度」とは、ある物体を回転半径  $r$ 、回転角速度  $\omega$  で回転した場合に発生する  $r \omega^2$  で表される物理量を意味する。一般的に、遠心加速度の単位としては地球の重力加速度との比で表した「相対遠心加速度」を用いる。例として、ある物体が回転軸を中心に  $N$  回転しているとすると、 $\omega = 2\pi N / 60$  ( $rad/s$ )、地球の重力加速度  $= 9.81$  ( $m/s^2$ ) 相対遠心加速度  $G$  は以下の数式 (1) で表すことができる。

20

## 【 0 0 2 8 】

## 【数 1】

$$G = \frac{\text{遠心加速度}}{\text{地球の重力加速度}}$$

$$= r \cdot \left( \frac{2\pi N}{60} \right)^2 \cdot \frac{1}{9.81} = 1118 \times r \times N^2 \times 10^{-8} \text{ (G または } \times g \text{)} \quad (1)$$

30

## 【 0 0 2 9 】

さらに自転・公転を伴う遊星ミルの場合には、相対遠心加速度  $G$  は以下の数式 (2) によって求めることができる。

## 【 0 0 3 0 】

## 【数 2】

$$G = \left\{ r_s - \left[ r_p \left( \frac{r_p}{r_s} \right) (1 + iw)^2 \right] \right\} \left[ \frac{2\pi(\omega/60)^2}{9.81} \right] \quad (2)$$

40

## 【 0 0 3 1 】

式中、 $r_s$  は公転半径 (m) を、 $r_p$  は容器半径 (m) を、 $i w$  は自転・公転比を、 $\omega$  は公転回転数 (rpm) をそれぞれ意味する。

## 【 0 0 3 2 】

工程 (2) を経ると結果的にスラリーが得られる。得られたスラリーから、必要に応じて過や乾燥により分散媒を除去した後、得られた固形分を必要に応じて粉碎することにより乾燥体として最終生成物を得てもよい。

## 【 0 0 3 3 】

特に限定されないが、工程 (2) で得られるスラリー中では、全粒子の粒度分布から算出

50

されるD50が2.3  $\mu\text{m}$ 以下、D90が3.7  $\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。

【0034】

D50、D90はそれぞれ累積50%粒子径（平均粒子径）、累積90%粒子径、すなわち粒度分布測定結果の積算粒子量曲線において、その積算量が50%、90%を占めるときの粒子径を意味する。D50、D90は、例えばレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置によって測定することができる。

【0035】

D50は、特に1.4  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、D90は、特に2.5  $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。またD50、D90の下限は特に限定されないが、現実的には、通常D50、D90共に0.1  $\mu\text{m}$ 以上の値をとる。

10

【0036】

本願明細書において、「スラリー中の全粒子の粒度分布から算出されるD50（又はD90）」とはスラリー中に存在する全ての粒子、例えば原料のアルカリ土類金属化合物、希土類化合物、第13族元素化合物、及びこれらの反応物や複合体等をすべて含む粒子を区別せずに測定した粒度分布から算出されるD50（又はD90）の値を意味する。

【0037】

< 応力発光材料用組成物及び応力発光材料 >

本発明は、上述のようにして得られた応力発光材料用組成物にも関する。応力発光材料用組成物は分散媒を含んだスラリー状、又は分散媒を含まない乾燥体のいずれの形態でも良い。

20

【0038】

またその応力発光材料用組成物から製造した応力発光材料にも関する。応力発光材料の製造方法は特に限定されないが、例えば得られた応力発光材料用組成物を、焼成（例えば1000℃以上）で焼成し、必要に応じて粉碎・整粒等を行なうことで、応力発光材料を製造することができる。

【0039】

本発明の応力発光材料の発光強度は、励起源となる機械的な作用力の性質に依存するが、一般的には、加える機械的な作用力が大きいほど発光強度が強くなる。したがって、発光特性を測定することによって、材料に加えられた機械的な作用力を知ることができる。これによって、材料にかかる応力状態を無接触で検出できるようになり、応力状態を可視化することも可能であるため、応力検出器、その他広い分野での応用が期待できる。

30

【0040】

本発明の応力発光材料は、様々な環境下において、物理的かつ化学的に安定であり、そして、機械的な外力を加えて変形させることによって、格子欠陥又は格子欠陥と発光中心のキャリアが励起されて、基底に戻る場合に発光する。このような本発明の応力発光材料は、様々な環境下においても適用することができ、例えば空気中をはじめ、真空中、還元又は酸化雰囲気中においてはもちろん、水、無機溶液、有機溶液などの各種溶液環境下においても、機械的な外力によって発光する。したがって、様々な環境下での応力検知に有効である。

【0041】

本発明の応力発光材料は、他の無機材料又は有機材料との複合材料とし、これに機械的外力を加えて、それを変形させることによって発光させることができる。例えば、本発明の応力発光材料を樹脂やプラスチックなどの有機材料に任意の割合で混合又は埋め込んで複合材料を形成し、この複合材料に機械的な外力を加えると、該発光材料が、機械的な変形によって発光する。

40

【0042】

さらに、他の材料の表面に、本発明の応力発光材料を塗布することができる。該発光材料が塗布された材料に機械的な外力を加えると、材料表面の発光材料層が変形によって発光する。このような方法を用いれば、少ない発光材料の量でも大面積の発光が得られる。

【実施例】

50

## 【0043】

本発明を詳細に説明するために、以下に実施例を挙げる。ただし本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

## 【0044】

実施例・比較例における条件の決定方法、及び各種物性の測定方法を以下に示す。

## 【0045】

< D50、D90 >

下記実施例、比較例において得られたスラリー状の応力発光材料用組成物のD50、D90の測定は、次のような方法で行った。ポリプロピレン製カップ(150mL)にヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液(0.025重量%濃度)約40mLを測り取り、スラリー試料を適宜加え(マイクロスプーン2杯程度)、超音波ホモジナイザー(US-600日本精機製作所製)で1分間分散させることにより、懸濁液を調製した。この懸濁液の粒度分布をレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置マイクロトラックMT3000(日機装社製)にて測定した。

10

## 【0046】

< 比表面積(SSA) >

下記実施例、比較例において得られた応力発光材料粉末の比表面積測定は、次のような方法で行った。粉末試料1.0gを230℃で20分間の脱気処理し、その後Moun-tech社製のMac-sorbHM1220にて測定した。

20

## 【0047】

< 応力発光向上度 >

下記実施例、比較例において得られた応力発光材料粉末の応力発光能の評価は、次のような方法で行った。

円形状ペレットを作成するために透明プラスチックセルに、粉末とエポキシ系樹脂を重量比で1:1となるように加えて混合し、40℃にて硬化させた。硬化させてできた円形ペレットをハンドプレス機(理研精機社製)によって0.6MPaの荷重をかけ、その際の発光をフォトダイオード(ネオアーク社製、シリコンセンサー式レーザーパワーメーター)により検出した。比較例1の、従来品の応力発光材料の輝度を100とした場合の各試料の輝度の割合を応力発光向上度として算出した。

30

## 【0048】

実施例1(応力発光材料用組成物ならびに応力発光材料の製造方法)

炭酸ストロンチウム(堺化学工業株式会社製SW-K、23.466g)、酸化ユーロピウム(信越化学社製、0.311g)、酸化アルミニウム(岩谷化学社製、RA-40、17.933g)、を秤量し、水(200mL)中に入れてスラリー化後、3mm径アルミナボール(ニッコー社製、SSA-999W、190g)を粉砕メディアとして使用し、遊星ボールミルを用いて分散・粉砕・混合することによりスラリー状の応力発光材料用組成物を得た。粉砕混合時間の異なる試料を4水準作成し(実施例1-1~1-4)、スラリーの粒度分布を測定した。測定はヘキサメタリン酸ナトリウムを分散剤として使用し、レーザー回折・散乱式粒度分布計マイクロトラックMT3000により行った。得られた混合スラリーは130℃にて蒸発乾燥し、得られた固形物を乳鉢で解砕して粉末状の応力発光材料組成物を得た。次いで、その応力発光材料組成物をアルミナ製坩堝に20g充填して、還元雰囲気(2%水素含有窒素)中で200℃/時で1200℃まで昇温し、そのまま4時間保持後、200℃/時で室温まで降温した。

40

## 【0049】

こうして得られた焼成物を、遊星ボールミルを用いてアルコール溶媒中で粉砕して整粒し、濾過・乾燥して目的の応力発光材料を粉末として得た。

## 【0050】

比較例1

炭酸ストロンチウム(堺化学工業株式会社製SW-K、23.466g)、酸化ユーロピウム(信越化学社製、0.311g)、酸化アルミニウム(岩谷化学社製 RA-40、

50

17.933 g)、を秤量し、水(200 mL)中に入れてスラリー化後、マグネチックスターラーで8時間攪拌することにより比較対象のスラリー状応力発光材料用組成物を得た。得られた混合スラリーは130℃にて蒸発乾燥させて得られた固形物を乳鉢で解砕して粉末状の組成物を得た。次いで、その組成物をアルミナ製坩堝に20 g充填して、還元雰囲気(2%水素含有窒素)中で200℃/時で1200℃まで昇温し、そのまま4時間保持後、200℃/時で室温まで降温した。こうして得られた焼成物を、遊星ボールミルを用いてアルコール中で粉砕して整粒し、濾過・乾燥して目的の応力発光材料粉末を得た。

#### 【0051】

実施例、比較例で得られた応力発光材料用組成物(スラリー)、及びそれから得られる発光体の評価結果を表1に示す。本発明の実施例1-1~1-4における、粉砕混合中の相対遠心加速度 $G$ ( $m/sec^2$ )は下記数式(2)：

10

#### 【0052】

#### 【数3】

$$G = \left\{ rs - \left[ rp \left( \frac{rp}{rs} \right) (1 + iw)^2 \right] \right\} \left[ \frac{2\pi(\omega/60)^2}{9.81} \right] \quad (2)$$

により算出した。式中、 $rs = 0.125$ (m)、 $rp = 0.375$ (m)、 $iw = 2.17$ 、 $\omega = 250$ (rpm)であった。また比較例1の攪拌機の相対遠心加速度 $G$ は実質的に0であった。

20

#### 【0053】



【表 1】

|                               | 実施例1-1  | 実施例1-2  | 実施例1-3  | 実施例1-4  | 比較例1  |
|-------------------------------|---------|---------|---------|---------|-------|
| 粉碎機                           | 遊星ボールミル | 遊星ボールミル | 遊星ボールミル | 遊星ボールミル | 攪拌機   |
| 回転数(rpm)                      | 250     | 250     | 250     | 250     | 100   |
| 相対遠心加速度G(m/sec <sup>2</sup> ) | 7.9     | 7.9     | 7.9     | 7.9     | ≈ 0 ※ |
| 応力発光材料用組成物D50(μm)             | 2.3     | 1.4     | 0.8     | 0.5     | 3.4   |
| 応力発光材料用組成物D90(μm)             | 3.7     | 2.5     | 1.8     | 1       | 5.8   |
| 応力発光材料 SSA(m <sup>2</sup> /g) | 1.4     | 1.7     | 2       | 2       | 1.2   |
| 応力発光向上度(%)                    | 182     | 207     | 258     | 266     | 100   |

※ほぼ0であることを表す

【0054】

表1から分かるように、応力発光材料用組成物（スラリー）のD50、D90は比較例1のものに比べて顕著に小さく、また応力発光材料の比表面積（SSA）は大きいことから、実施例1-1～1-4においては、応力発光材料用組成物、応力発光材料ともに比較例

10

20

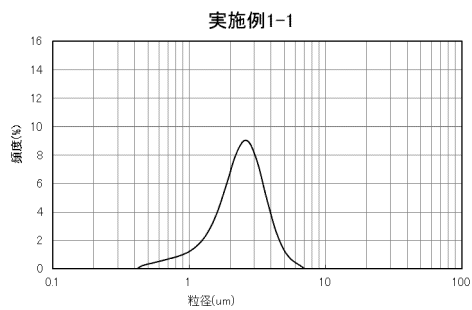
30

40

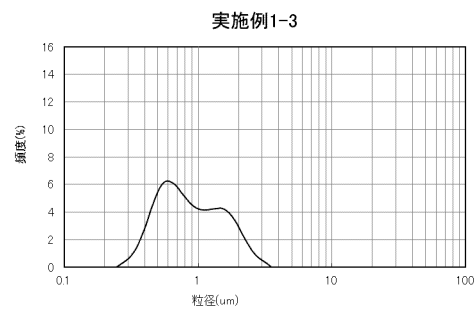
50

に比べて粒子径が小さいことが分かる。また、応力発光向上度は、比較例 1 に比べて実施例 1 - 1 ~ 1 - 4 では顕著に向上していることが分かった。このように本発明の応力発光材料用組成物及び応力発光材料は実用に耐えうる十分な発光特性を有していることが分かった。

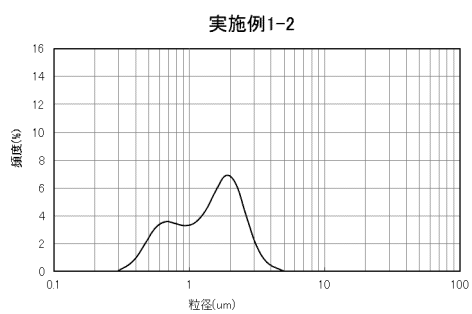
【図 1】



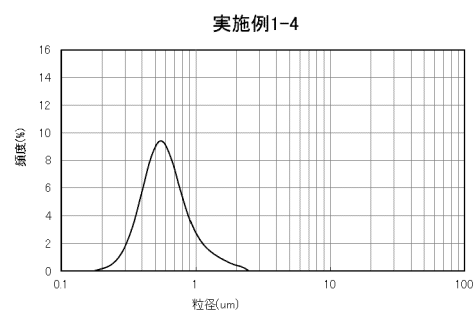
【図 3】



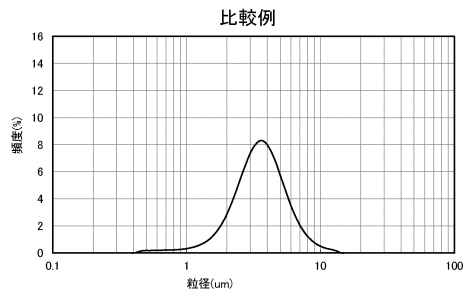
【図 2】



【図 4】



【図 5】



## フロントページの続き

審査官 仁科 努

- (56)参考文献 特開 2010 - 021578 (JP, A)  
特開 2009 - 286927 (JP, A)  
特開 2006 - 312718 (JP, A)  
特開 2006 - 312719 (JP, A)  
特開 2004 - 155885 (JP, A)  
特開 2006 - 143993 (JP, A)  
特開 2008 - 013607 (JP, A)  
特開平 02 - 107693 (JP, A)  
特開平 11 - 263971 (JP, A)  
特開 2007 - 145902 (JP, A)  
特開 2003 - 055653 (JP, A)  
特開 2003 - 055654 (JP, A)  
特開 2001 - 004753 (JP, A)  
特開 2005 - 120117 (JP, A)  
特開 2013 - 163811 (JP, A)  
米国特許出願公開第 2009 / 0050847 (US, A1)  
特開 2002 - 220587 (JP, A)  
特開 2000 - 331612 (JP, A)  
特開 2007 - 161835 (JP, A)  
中国特許出願公開第 102260499 (CN, A)  
韓国特許第 10 - 2011 - 0131117 (KR, B1)  
欧州特許出願公開第 01900790 (EP, A1)  
国際公開第 2006 / 109659 (WO, A1)  
米国特許出願公開第 2009 / 0061202 (US, A1)  
欧州特許出願公開第 01900791 (EP, A1)  
国際公開第 2006 / 109704 (WO, A1)  
特開 2011 - 246662 (JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 11 / 08  
C09K 11 / 62  
C09K 11 / 63  
C09K 11 / 64

|                |  |         |            |
|----------------|--|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 用于制备应力发光材料的组合物的方法，通过其制备方法可获得的应力发光材料的组合物，和由该组合物制备的应力发光材料  |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">JP6186732B2</a>  | 公开(公告)日 | 2017-08-30 |
| 申请号            | JP2013014810   | 申请日     | 2013-01-29 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 堺化学工业株式会社  |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 堺化学工业有限公司  |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译)  | 堺化学工业有限公司  |         |            |
| [标]发明人         | 森健治<br>中尾日六士<br>小林惠太   |         |            |
| 发明人            | 森 健治<br>中尾 日六士<br>小林 惠太  |         |            |
| IPC分类号         | C09K11/08 C09K11/64 C09K11/63 C09K11/62  |         |            |
| FI分类号          | C09K11/08.A C09K11/64.CPM C09K11/63.CPK C09K11/62.CPJ C09K11/08.B  |         |            |
| F-TERM分类号      | 4H001/CA01 4H001/CF01 4H001/XA05 4H001/XA08 4H001/XA13 4H001/XA20 4H001/XA31 4H001/XA38 4H001/XA56 4H001/YA58 4H001/YA60 4H001/YA63 4H001/YA66 4H001/YA67 4H001/YA68 |         |            |
| 审查员(译)         | 仁科 努   |         |            |
| 其他公开文献         | JP2014145040A  |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>  |         |            |

## 摘要(译)

要解决的问题：提供具有稳定质量的高亮度应力发光材料和适于大规模生产的能够有效地产生这种应力发光材料的方法。 溶液：在向配备有研磨介质搅拌型粉碎机的反应容器中供应水和/或有机溶剂，碱土金属化合物，稀土化合物和13族元素化合物的步骤(1)中，，将原料混合物在反应容器中混合以获得浆料的步骤(2)，，通过制备应力发光材料的方法获得的应力发光材料的组合物，和由该组合物制备的应力发光材料。 点域1

|   |  |                                       |  |                           |  |
|---|--|---------------------------------------|--|---------------------------|--|
| (19) 日本国特許庁(JP)   |  | (12) 特 許 公 報(B2)                      |  | (11) 特許番号                 |  |
|   |  |                                       |  | 特許第6186732号<br>(P6186732) |  |
| (45) 発行日 平成29年8月30日(2017.8.30)  |  | (24) 登録日 平成29年8月10日(2017.8.10)        |  |                           |  |
| (51) Int. Cl.   |  | F I                                   |  |                           |  |
| C09K 11/08 (2006.01)  |  | C09K 11/08                            |  | A                         |  |
| C09K 11/64 (2006.01)  |  | C09K 11/64                            |  | C P M                     |  |
| C09K 11/63 (2006.01)  |  | C09K 11/63                            |  | C P K                     |  |
| C09K 11/62 (2006.01)  |  | C09K 11/62                            |  | C P J                     |  |
|   |  | C09K 11/08                            |  | B                         |  |
| 請求項の数 7 (全 12 頁)  |  |                                       |  |                           |  |
| (21) 出願番号 特願2013-14810(P2013-14810)                                       |  | (73) 特許権者 000174541<br>堺化学工業株式会社      |  |                           |  |
| (22) 出願日 平成25年1月29日(2013.1.29)  |  | (74) 代理人 大阪府堺市堺区戎島町5丁2番地<br>110000914 |  |                           |  |
| (65) 公開番号 特開2014-145040(P2014-145040A)                                    |  | (72) 発明者 特許業務法人 安富国際特許事務所<br>森 健治     |  |                           |  |
| (43) 公開日 平成26年8月14日(2014.8.14)  |  | 大阪府堺市堺区戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内            |  |                           |  |
| 審査請求日 平成27年11月18日(2015.11.18)   |  | (72) 発明者 中尾 日六士                       |  |                           |  |
|   |  | 大阪府堺市堺区戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内            |  |                           |  |
|   |  | (72) 発明者 小林 恵太                        |  |                           |  |
|   |  | 大阪府堺市堺区戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内            |  |                           |  |
| 最終頁に続く  |  |                                       |  |                           |  |
| (54) 【発明の名称】 応力発光材料用組成物の製造方法、その製造方法によって得られる応力発光材料用組成物、及びその組成物から製造した応力発光材料 |  |                                       |  |                           |  |