

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-298529

(P2005-298529A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C09K 11/00

C09K 11/00

C

4G062

C03C 14/00

C03C 14/00

4H001

C04B 14/22

C04B 14/22

4J002

C04B 14/30

C04B 14/30

C04B 14/36

C04B 14/36

審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-401992 (P2001-401992)

(22) 出願日 平成13年12月28日 (2001.12.28)

(71) 出願人 594166524

株式会社ドベル

東京都千代田区麹町4-8

(74) 代理人 100093230

弁理士 西澤 利夫

(72) 発明者 斎藤 研一郎

千葉県木更津市東太田4-10-17

(72) 発明者 酒井 三枝子

東京都千代田区六番町7-4

株式会社ドベル内

(72) 発明者 山梨 有代

東京都江戸川区西篠崎2-23-10

Fターム(参考) 4G062 AA01 BB01 BB05 MM01 NN05

NN19 PP01

4H001 CA01 CA02 CC15

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高蓄光発光材とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】成形体の組織状態と発光性能との関係を考慮して発光をより長時間所定の輝度で持続する等の発光性能をさらに向上させる。

【解決手段】透明性母材に蓄光発光性顔料成分が混合されて硬化されている蓄光発光材であって、透明性母材の粘度は1 Pa・s以上(20)であり、透明性母材はその割合が7~95重量%の範囲であることとする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明性母材に蓄光発光性顔料成分が混合されて硬化されている蓄光発光材であって、透明性母材の粘度は $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 (20) であり、透明性母材はその割合が 7 ~ 95 重量 % の範囲であることを特徴とする高蓄光発光材。

【請求項 2】

蓄光発光性顔料成分の平均粒径が $10 \sim 2000 \mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする請求項 1 の高蓄光発光材。

【請求項 3】

透明性母材は樹脂またはガラスもしくはその両者であることを特徴とする請求項 1 または 2 の高蓄光発光材。 10

【請求項 4】

請求項 1 ないし 3 のいずれかの高蓄光発光材であって、蓄光発光性顔料とともに他の顔料成分が配合されていることを特徴とする高蓄光発光材。

【請求項 5】

蓄光発光性顔料成分 (A) と他の顔料成分 (B) との重量配合比が B/A として 3 . 0 以下であることを特徴とする請求項 4 の高蓄光発光材。

【請求項 6】

他の顔料成分として、白色顔料、黄色顔料およびオレンジ色または赤色顔料のうちの少くとも 1 種が配合されていることを特徴とする請求項 4 または 5 の高蓄光発光材。 20

【請求項 7】

白色顔料がジルコニウムの酸化物もしくは複合酸化物であることを特徴とする請求項 6 の高蓄光発光材。

【請求項 8】

請求項 1 ないし 7 のいずれかの高蓄光発光材であって、透明性骨材が配合されていることを特徴とする高蓄光発光材。

【請求項 9】

透明性母材 (C) と透明性骨材 (D) との重量配合比が D/C として 0 . 1 ~ 6 の範囲であることを特徴とする請求項 8 の高蓄光発光材。

【請求項 10】

高蓄光発光材の製造方法であって、透明性母材に蓄光発光性顔料成分、もしくは蓄光発光性顔料成分とともに他の顔料成分および透明性骨材のうちの少くとも 1 種を混合してペースト、モルタルまたは粘稠物を調製し、これを成形硬化することを特徴とする高蓄光発光材の製造方法。 30

【請求項 11】

ペースト、モルタルまたは粘稠物の単位体積当りの気泡含有率を 2 % 以下に混合調製することを特徴とする請求項 10 の高蓄光発光材の製造方法。

【請求項 12】

常圧から 50 kPa 以上減圧した雰囲気下で混合調製することを特徴とする請求項 10 または 11 の高蓄光発光材の製造方法。 40

【請求項 13】

混合容器内面および攪拌羽根表層部の少くとも一方が透明もしくは白色の被覆材で被覆された混合装置において混合調製することを特徴とする請求項 10 ないし 12 のいずれかの高蓄光発光材の製造方法。

【請求項 14】

透明性母材の粘度は $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 (20) であることを特徴とする請求項 10 ないし 13 のいずれかの高蓄光発光材の製造方法。

【請求項 15】

透明性母材は樹脂またはガラスもしくはその両者であることを特徴とする請求項 10 ないし 14 のいずれかの高蓄光発光材の製造方法。 50

【請求項 16】

蓄光発光性顔料成分の平均粒径が $10 \sim 2000 \mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする請求項 10 ないし 15 のいずれかの高蓄光発光材の製造方法。

【請求項 17】

透明性母材の割合が $7 \sim 95$ 重量 % の範囲であることを特徴とする請求項 10 ないし 16 のいずれかの高蓄光発光材の製造方法。

【請求項 18】

蓄光発光性顔料成分 (A) と他の顔料成分 (B) との重量配合比が B/A として 3.0 以下であることを特徴とする請求項 10 ないし 17 のいずれかの高蓄光発光材の製造方法。

10

【請求項 19】

透明性母材 (C) と透明性骨材 (D) との重量配合比が D/C として $0.1 \sim 6$ の範囲であることを特徴とする請求項 10 ないし 18 のいずれかの高蓄光発光材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この出願の発明は高蓄光発光材とその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、建築、土木用の仕上材や各種の表示材、これを用いた設備等として有用な、極めて高い蓄光発光性能を有し、長時間にわたって高い視認性効果を維持可能とする、新しい高蓄光発光材とその製造方法に関するものである。

20

【0002】

【従来の技術とその課題】

従来より、天然石を粉砕し、これを樹脂等に混合して固化させた人造石が知られている。そして、この人造石について、大理石、御影石等の天然石調の意匠を持ち、しかも硬度、強度にも優れたものとするための工夫が様々に行われてきている。

【0003】

このような人造石の機能、性能向上の一つの試みとして、蓄光発光性物質を用いて発光機能を付与することが提案されている。

たとえば、無機質充填材および合成樹脂とともに蓄光発光性顔料を含有し、全体量の約 50 重量 % 以上を無機質充填材とした発光性タイルが提案されている (特開昭 60 - 137862 号公報)。たとえばこの発光性タイルについては、平均粒径が 0.2 mm 以上の無機質充填材として珪砂 75 重量 % と、重量比で $25/75$ の MMA 重合体 / MMA モノマーとからなるシロップ 15 重量 %、並びに蓄光発光性顔料 9 重量 % との組成物を成形硬化させて $3 \sim 5 \text{ mm}$ の板厚としたものが提示されている。

30

【0004】

しかしながら、たとえば上記のような蓄光発光性顔料を含有させた発光材料の場合には、 $D65$ 常用光源 200 Lx 照射による飽和状態から人が物の輪郭を確認できる下限値としての 3 mcd/m^2 の輝度まで発光が維持できるのはたかだか数時間であって、上記の提案 (特開昭 60 - 137862 号公報) では 1 時間にとどまっている。

【0005】

また、初期輝度、すなわち停電時の避難誘導のために必要と考えられる 15 分間程度の間の鮮明な視認のための輝度も十分なレベルではないという問題があった。

40

【0006】

そして蓄光発光性顔料の配合にもかかわらず、発光が可能とされるのは、材料の表面もしくはせいぜい 1 mm 程度の表面からの深さまでであって、それ以上では、成形体の内部に含まれた蓄光発光性顔料は全く作用しないという欠点があった。

【0007】

このため、発光の厚みが得られず、発光時間の延長も難しいというような、前記のとおり発光性能についての基本的な問題があった。

実際、このような問題点が存在することから、たとえば地下街における停電時の避難誘導

50

ガイド等としてその機能が注目されている蓄光発光性が実用的に生かされているのは蓄光発光性顔料含有の塗料や樹脂テープもしくは樹脂フィルムに限られているが、それも上述の問題から十分に機能しているとは言えなかった。

【 0 0 0 8 】

そして、蓄光発光性顔料は高価なものであり、少量の添加でも全体コストを3～100倍にまで上昇させるため、蓄光発光性顔料を実際には発光に寄与しない部分として人造石に含有することはコスト的にも実用的ではない。

【 0 0 0 9 】

このようなことから、従来の蓄光発光性材については、その性能、そして用途が極めて限られたものとなっていた。

以上のような状況に鑑みて、この出願の発明者らは、無機質な骨材や充填材を樹脂とともに含有する材料として、高強度で高硬度、しかも深みのある天然石材調の色合いを実現するとともに、より少ない蓄光発光性顔料を含有させて、厚みのある発光を可能として、外形厚みをより効率的に利用することができ、しかもより長時間の発光を可能とする材料を提案した（たとえば、WO 98 / 3 9 2 6 8 , 9 8 / 3 5 9 1 9 ）。

【 0 0 1 0 】

これらの提案においては、無機質骨材や充填材として、その平均粒径が大きく異なる複数群の無機質材を特定の配合割合で使用することや、粒径の大きな群の無機質材として透明性のものを用いること、そして蓄光発光性顔料は、より粒径の小さな群の一つとして配合するか、あるいは、これらを粒径の大きな群の透明性無機質材の粒子表面にあらかじめ焼付け等によって被覆しておくことを本質的な特徴としている。

【 0 0 1 1 】

そして、これらの提案は、蓄光発光性顔料等による発光に寄与する厚みの増大は、人造石等の成形体の内部組織の制御によって可能になるとの新しい知見に基づくものであった。

【 0 0 1 2 】

実際、この出願の発明者らの提案に基づく人造石においては、 $3 \text{ mcd} / \text{m}^2$ の輝度を8時間程度以上持続することを可能としている。

そしてその後の検討において、この出願の発明者らは、発光をより長時間所定の輝度で持続する等の発光性能のさらなる向上を図ること、特に人造石等の成形体の組織状態と発光性能との関係を制御することにより発光性能の向上を図ることを大きな課題としてきた。

【 0 0 1 3 】

【課題を解決するための手段】

この出願の発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、第1には、透明性母材に蓄光発光性顔料成分が混合されて硬化されている蓄光発光材であって、透明性母材の粘度は $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上（20）であり、透明性母材はその割合が7～95重量%の範囲であることを特徴とする高蓄光発光材を提供し、第2には、その際の蓄光発光性顔料成分の平均粒径が $10 \sim 2000 \mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする高蓄光発光材を、第3には、透明性母材は樹脂またはガラスもしくはその両者であることを特徴とする高蓄光発光材を提供する。

【 0 0 1 4 】

また、第4には、この出願の発明は、上記の高蓄光発光材において、蓄光発光性顔料とともに他の顔料成分が配合されていることを特徴とする高蓄光発光材を提供し、第5には、蓄光発光性顔料成分（A）と他の顔料成分（B）との重量配合比が B/A として3.0以下であることを特徴とする高蓄光発光材を、第6には、他の顔料成分として、白色顔料、黄色顔料およびオレンジ色または赤色顔料のうちの少なくとも1種が配合されていることを特徴とする高蓄光発光材を、第7には、白色顔料がジルコニウムの酸化物もしくは複合酸化物であることを特徴とする高蓄光発光材を提供する。

【 0 0 1 5 】

さらにこの出願の発明は、第8には、以上の高蓄光発光材において、透明性骨材が配合されていることを特徴とする高蓄光発光材を提供し、第9には透明性母材（C）と透明性骨

10

20

30

40

50

材（D）との重量配合比がD / Cとして0.1～6の範囲であることを特徴とする高蓄光発光材を提供する。

【0016】

そして、この出願の発明は、第10には、高蓄光発光材の製造方法であって、透明性母材に蓄光発光性顔料成分、もしくは蓄光発光性顔料成分とともに他の顔料成分および透明性骨材のうちの少なくとも1種を混合してペースト、モルタルまたは粘稠物を調製し、これを成形硬化することを特徴とする高蓄光発光材の製造方法を提供し、第11には、ペースト、モルタルまたは粘稠物の単位体積当りの気泡含有率を2%以下に混合調製することを特徴とする高蓄光発光材の製造方法を、第12には、常圧から50kPa以上減圧した雰囲気下で混合調製することを特徴とする高蓄光発光材の製造方法を、第13には、混合容器内面および攪拌羽根表層部の少なくとも一方が透明もしくは白色の被覆材で被覆された混合装置において混合調製することを特徴とする高蓄光発光材の製造方法を提供する。第14には、透明性母材の粘度は1Pa・s以上（20）であることを特徴とする高蓄光発光材の製造方法を、第15には、透明性母材は樹脂またはガラスもしくはその両者であることを特徴とする高蓄光発光材の製造方法を、第16には、蓄光発光性顔料成分の平均粒径が10～2000μmの範囲であることを特徴とする高蓄光発光材の製造方法を、第17には、透明性母材の割合が7～95重量%の範囲であることを特徴とする高蓄光発光材の製造方法を、第18には、蓄光発光性顔料成分（A）と他の顔料成分（B）との重量配合比がB / Aとして3.0以下であることを特徴とする高蓄光発光材の製造方法を、第19には、透明性母材（C）と透明性骨材（D）との重量配合比がD / Cとして0.1～6の範囲であることを特徴とする高蓄光発光材の製造方法を提供する。

【0017】

以上のとおりのこの出願の発明は、蓄光発光性顔料を含有する蓄光発光材について、蓄光発光性能の向上を図るとのこの出願の発明者による詳細で多面的観点からの検討によって得られた、大粒径の蓄光発光性顔料を高粘性の透明性母材に均一分散させることにより高性能の蓄光発光成形体を実現することができるとの知見、並びに気泡や異物の混入を防止することでさらなる高性能化が図られるとの知見に基づいて完成されたものである。このような知見、そしてこの出願の発明は、従来からは想定することも予見することもできないものである。

【0018】

【発明の実施の形態】

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0019】

この出願の発明が提供する高蓄光発光材は、基本的に次の成分組成を有している。

- ・透明性母材
- ・蓄光発光性顔料成分

そして、この発明の高蓄光発光材は、次の成分を有してもよい。

【0020】

- ・他の顔料成分
- ・透明性骨材

もちろん、これ以外にも、発明の目的、効果を阻害しない限り、硬化触媒や硬化助剤、粘度調整剤、紫外線劣化防止剤、抗菌剤等を適宜に添加配合してもよいことは言うまでもない。

【0021】

まず、この出願の発明において透明性母材に混合される蓄光発光性顔料については、従来公知のもの、そして市販されているものをはじめ各種のものの使用が考慮される。たとえばアルミン酸ストロンチウム系物質や硫化亜鉛等物質等である。これらの蓄光発光性顔料は、その平均粒径は、10μm以上のものを使用できるが、この出願の発明においては、より好ましくは30～2000μm、さらには100μm～2000μmのより大粒径の

ものが好適に使用される。

【0022】

従来では、このような大きな粒径の蓄光発光性顔料を用いることは容易ではなかった。蓄光発光材の板材厚み方向に均一に蓄光発光性顔料を分散させることが難しく、蓄光発光作用は片側面近傍に偏在することになりやすかった。

【0023】

大粒径の蓄光発光材が使用可能とされることが、蓄光発光性顔料にはより大きなエネルギーが吸収されてこれが長時間の発光持続を可能とすることになる。

蓄光発光性顔料の配合については、通常は、目的とする蓄光発光材成形体の全体重量の5重量%以上とすることが好ましい。5重量%未満の場合には、所要の十分な蓄光発光機能が得られにくい。

【0024】

この出願の発明においては、一般的な蓄光発光機能の目安として、D65常用光源200Lx照射による飽和状態から人が物の輪郭を視認することのできる下限値としての3mcd/m²輝度まで発光が持続する時間が8時間以上とすることが考慮されることから、この観点から、蓄光発光性顔料成分の透明性母材への混合割合が、他の配合成分との組み合わせも考慮して選択されることになる。

【0025】

以上の蓄光発光作用を可能とするために、この出願の発明においては、透明性母材として、その粘度が1Pa・s(20)以上の粘度の高いものを使用する。高粘度の透明性母材の使用によって、比較的大粒径の蓄光発光性顔料が板材の厚み方向にも均一に分散可能になる。

【0026】

透明性母材については、光透過性が高いものであれば白色や、その他の色調を有していてもよい。一般的には、その光透過性は、紫外線透過率が70%以上、さらには85%以上のものが好適に用いられる。このような透明性母材は、樹脂やガラス等であってよく、樹脂の場合には、たとえばPMAやその変性樹脂等のメチルメタクリレート(MMA)系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコン系樹脂等の熱硬化性樹脂が好適に使用されるが、ポリカーボネート系樹脂やポリプロピレン系樹脂のような熱可塑性樹脂であってもよい。

【0027】

ここで、透明性母材の粘度とは、成形硬化前において蓄光発光性顔料が混合される樹脂のシロップやペースト、モルタル等の液状体あるいは粘稠体、もしくは熔融物の状態にあるものの粘度を意味しており、樹脂のシロップやペーストの場合には、ポリマーとオリゴマー、モノマーとの混在した状態であってもよい。

【0028】

たとえばMMA樹脂の場合には、MMAポリマーとMMAモノマーとの混在状態にあるシロップ(たとえば、三菱レーヨン株式会社や、三井化学株式会社、株式会社クラレ製等のもの)として考慮され、その粘度はMMAポリマーの含有率との関係として、表1のように例示される。

【0029】

【表1】

10

20

30

40

粘 度 Pa・s (20℃)	MMAポリマー 含有率 (wt%)
1. 5	2 5
2. 0	2 7
3. 3	2 9
5. 5	3 1
1 0. 0	3 3
1 4. 0	3 5

10

【0030】

この出願の発明で粘度 $2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (20) 以上の樹脂を用いることは、従って、液状物あるいは粘稠物、もしくは溶融物としての

20

(1) 樹脂 (ポリマー) そのもの

(2) ポリマーとモノマーとの混在状態

(3) ポリマーとオリゴマーとの混在状態

(4) オリゴマーとモノマーとの混在状態

(5) ポリマー、オリゴマー、およびモノマーの混在状態

の少くともいずれの、粘度 $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (20) 以上のものを用いることを意味している。

【0031】

ただ、粘度が過剰に高い場合には、実際的には透明性母材中への混合、分散の操作、作業が著しく困難になる。このため、一般的な目安としては、限定的ではないが、粘度の上限は $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (20) 程度までを考慮することができる。

30

【0032】

これらの透明性母材は、この発明が提供する蓄光発光材の用途に応じて、たとえば必要とされる強度や耐候性、耐水性、耐摩耗性等の物理化学的性能を勘案してその種類が選択されることになる。

【0033】

透明性母材については、蓄光発光材の全体重量を基準として、7 ~ 95 重量%の範囲にあるように使用される。7 重量%未満の場合には、無機質粒子としての蓄光発光性顔料やその他の顔料、さらには骨材を分散して結合保持するマトリックス材としての機能が低下、もしくは失われることになる。所要の強度等の物理化学的性能が十分なものとならず、ひいては蓄光発光作用が所要のものにならないという問題を生じる。一方、95 重量%を超える場合には蓄光発光性能が顕著に低下することになる。

40

【0034】

この出願の発明の蓄光発光材においては、蓄光発光性顔料成分とともに他の顔料成分も適宜に混合されてよい。この場合の蓄光発光性顔料成分 (A) と他の顔料成分との重量比については、一般的には、 B/A として 3.0 以下であることが好ましい。 B/A が 3.0 を超える場合には、他の顔料成分、その多くは無機質粒子であるが、これによって蓄光発光性顔料成分が隠蔽されてしまい外部からの光の吸収による蓄光とこれによる発光作用が阻害されることになる。

【0035】

50

他の顔料成分としては様々な色調のものであってよいが、たとえば代表的には、白色顔料、黄色顔料、オレンジまたは赤色の顔料が例示される。白色顔料としては、たとえば酸化ジルコニウム系顔料、酸化チタン系顔料、水酸化アルミニウム系顔料等が例示される。なかでも、ジルコニア（酸化ジルコニウム）や珪酸ジルコン等の酸化物や複合酸化物からなる白色顔料は、光の隠蔽力が他のものに比べて小さいため蓄光発光効果の点ではより好ましいものである。

【0036】

黄色顔料としては、たとえばクロムイエロー、カドミウムイエロー、ニッケルチタンイエロー等が、オレンジまたは赤色の顔料としては、ベンガラ、カドミウムレッド、モリブデンレッド、等が例示されることになる。もちろん、これ以外にも、青、緑、黒等の様々なものが考慮される。 10

【0037】

これらの他の顔料成分については、その平均粒径は一般的には $0.1\mu\text{m}$ から $70\mu\text{m}$ 程度までの範囲とするのが好ましい。 $1.0\mu\text{m}$ 、さらには $0.1\mu\text{m}$ 以下の小さな粒径では、その混合によって、蓄光発光性顔料成分を隠蔽しやすなるからである。

【0038】

以上のような無機顔料とともに、またはこれらとは別に、有機顔料が適宜に配合されてもよいことは言うまでもない。また、この出願の発明の蓄光発光材においては、透明性の骨材、たとえば珪石、ガラス、水晶、熔融シリカ等が混合されてもよい。これらの透明性骨材（D）については、透明性母材（C）との重量配合比D/Cとして、 $0.1\sim 6$ の範囲とすることが一般的に好ましい。 20

【0039】

透明性骨材は、蓄光発光材の成形硬化体に所要の強度や耐摩耗性等の物理的性能を付与向上させるために有効であるだけでなく、その透明性によって、粒子内部での光の透過とその表面界面での光の乱反射機能とによって、蓄光発光性顔料の蓄光発光作用を増幅する役割を果たすものとして有効でもある。

【0040】

ただ、透明性母材への配合が 0.1 重量倍未満の場合にはその増幅機能はあまり期待できない。一方、 6 重量倍を超える場合には、蓄光発光材の成形体の強度等を損うことになるため好ましくない。 30

【0041】

また、透明性骨材については、その粒径としては 0.1mm 以上、さらには 0.3mm 以上で、成形硬化体の厚みの $1/3$ 以下であることが好ましい。

これらの透明性骨材以外にも、無機質の充填材が配合されてもよい。その粒径としては 0.1mm 未満であって、たとえば熔融シリカ粉、石英（珪石）粉、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、プラスチック粉、ガラス粉等である。

【0042】

この出願の発明の蓄光発光材は、たとえば以上のとおりの透明性母材に蓄光発光性顔料成分、もしくはこれに他の顔料成分や透明性骨材のうちの1種以上も含めた成分を混合してペースト、モルタルまたは粘稠物を調製し、これを成形硬化することによって製造されることになる。 40

【0043】

このような製造方法においては、上記混合による調製が極めて重要な要件となる。特に、蓄光発光性顔料として比較的大粒径のものと、これを均一に分散させるマトリックスとして粘性の高い透明性母材を使用する場合には特に重要である。

【0044】

まず強調されることは、この出願の発明によって、上記の調製は、ペースト、モルタルまたは他の粘稠物の単位体積当りの気泡含有率を 2% 以下とすることを特徴とする方法が提供される。

【0045】

混合調製時には、通常攪拌が行われるが、この攪拌の条件を、気泡含有率 2 % 以下になるようにすることである。攪拌装置の選択、攪拌時の回転数、攪拌時の雰囲気等がコントロールされることになる。

【 0 0 4 6 】

攪拌混合にともなって気泡が生成するが、蓄光発光性顔料成分よりも比較的粒径の小さい顔料成分や比重の小さい顔料成分は、気泡の残存にともなって混合調製物の成形時や表面部に浮き上がり、蓄光発光性顔料成分を隠蔽しやすいという問題が生じる。時に混合調製物の単位体積当りの気泡含有率が 2 % を超えるとこの隠蔽による不具合は無視できないものとなる。

【 0 0 4 7 】

このような気泡含有率の制御のためには、常圧から 5 0 k P a 以上減圧した雰囲気下で混合調製することが有効である。透明性母材がガラスの場合には減圧度をより大きくすることが好ましい。この減圧雰囲気下で混合することで、気泡の残存は効果的に抑制することができる。減圧度が小さいとその効果は充分ではない。

【 0 0 4 8 】

なお、上記の気泡含有率については、たとえば容器内に充填した後に雰囲気を常圧から 0 気圧まで減圧した場合の体積減少率を測定する方法によって測定することができる。

【 0 0 4 9 】

また、蓄光発光性性能の向上のためには、混合調製時のコンタミ（異物混入）を抑えることも有効である。特に、攪拌装置からの金属等の異物の混入は極力抑えることが好ましい。

【 0 0 5 0 】

そのためには、この出願の発明においては、混合装置を構成する混合容器の内面や攪拌羽根の表面硬が顔料や透明性骨材の硬さよりも大きいものとするのが有効であるが、便法としては、混合容器の内面や攪拌羽根が透明もしくは白色の被覆材によって被覆されたものを用いることも有効である。この被覆材によって、たとえ微量の異物混入があっても、蓄光発光性能にはほとんど、もしくは全く影響を及ぼすことがない。

【 0 0 5 1 】

透明もしくは白色の被覆材としては、たとえばアルミナの溶射膜やセラミックプレートの貼り付け、ガラス、シリコンゴム、シリコン樹脂、フッ素樹脂、M M A 系樹脂等が例として挙げられる。

【 0 0 5 2 】

以上のようにして混合調製されたペースト、モルタルあるいは他の粘稠物の形態の混合物は、型枠への打設等の適宜な手段によって成形されて硬化される。これによって、所定の形状の成形硬化体としてこの出願の発明の蓄光発光材が得られることになる。

【 0 0 5 3 】

なお、成形硬化体において、その表面部に蓄光発光性顔料以外の他の顔料成分が成形打設時の浮上がり等によって偏在し、隠蔽が無視できない場合には、成形硬化体表面の切削や、ウォータージェット噴射処理により隠蔽層（部）を効果的に除去することができる。

【 0 0 5 4 】

そこで以下に実施例を示し、さらに詳しく実施の形態について説明する。なお、以下の実施例においての蓄光発光性能の評価は、J I S 「蓄光安全標識板」Z 9 1 0 0 - 1 9 8 7 に準拠して、D 6 5 常用光源で 2 0 0 L x （ルクス）を飽和状態になるまで照射した後に、輝度が 3 m c d / m² になるまでの時間をもって評価基準としている。

【 0 0 5 5 】

もちろん、以下の例によって発明が限定されることはない。

【 0 0 5 6 】

【 実施例 】

< 実施例 1 >

M M A ポリマーと M M A モノマーとが混在する M M A 樹脂シロップとして M M A ポリマー

10

20

30

40

50

の含有率と粘度とが異なるものを各種用意し、このものに、以下の配合（重量）比となるように蓄光発光性顔料成分等を混合した。

【 0 0 5 7 】

MMA樹脂シロップ 3 5 . 5
樹脂硬化剤 0 . 5
アルミン酸ストロンチウム系 5 0 . 0
蓄光発光性顔料
（（株）根本特殊化学製、平均粒径 1 0 0 μ m）
水酸化アルミニウム 1 4 . 0
（平均粒径 1 0 μ m）

10

混合は 0 . 1 気圧の減圧雰囲気条件下に行った。その際に混合調製物の単位体積当りの気泡含有率を 1 % 以下になるようにした。

【 0 0 5 8 】

得られた混合調製物を、厚み 5 mm の板状体に注型成形して硬化させた。
成形硬化体について、前記のとおり、3 mcd / m² の輝度になるまでの時間を測定し、蓄光発光性能を評価した。その結果を表 2 に例示した。

【 0 0 5 9 】

【表 2】

MMA樹脂シロップ 粘度Pa・s (20℃)	3 mcd / m ² までの 時間 (Hr)
0 . 5	3
1 . 0	8
1 . 5	9
2 . 0	1 0
6 . 0	1 4
1 0 . 0	1 4

20

30

【 0 0 6 0 】

表 2 より、樹脂シロップの粘度が 1 . 0 Pa・s (2 0) 未満の場合には、3 mcd / m² までの時間が 8 時間を超えることが難しいことがわかる。一方、1 . 0 Pa・s (2 0) 以上の場合には、8 時間を超え、1 4 時間以上にも達することがわかる。

< 実施例 2 >

40

実施例 1 において、MMA樹脂シロップの粘度 6 . 0 Pa・s (2 0) のものを用いかつ、アルミン酸ストロンチウム系蓄光発光性顔料の平均粒径の異なるものを用いて、同様にして成形硬化体を得た。

【 0 0 6 1 】

各々のものについて、3 mcd / m² までの時間を測定した。その結果を表 3 に例示した。

【 0 0 6 2 】

【表 3】

平均粒径 (μm)	3 m c d / m ² までの 時間 (H r)
5	3
10	8
30	9
50	11
100	14
150	18
300	22

10

【0063】

大粒径の蓄光発光性顔料成分の使用によって極めて顕著な蓄光発光性能の向上が実現されることが確認された。一方、10 μm 未満の場合には3 m c d / m²までの時間が8時間を超えることがないことも確認された。

20

<実施例3>

実施例1において、MMA樹脂シロップの粘度6.0 Pa \cdot s (20)のものをを用い、混合時の雰囲気を変更し、また混合装置を変更して攪拌混合を行った。

【0064】

各々の場合の3 m c d / m²に至るまでの時間を測定し、その結果を表4に例示した。表4における減圧度(kPa)は常圧からの減圧した度合いを示している。

【0065】

なお、混合装置A、B、Cは次のものを示している。

30

A：混合容器内面、攪拌羽根ともにステンレス製

B：Aにおいて攪拌羽根表面のみシリコンゴム被覆

C：Aにおいて混合容器内面、攪拌羽根表面ともにシリコンゴム被覆

【0066】

【表4】

減圧の度合い (kPa)	混合装置	3 mcd/m ² までの 時間 (Hr)
90	A	14
80	A	14
60	A	13
50	A	8
30	A	7
50	B	10
60	B	15
80	C	18

10

【0067】

20

50 kPa 以上減圧することが有効であることと、混合装置内面と攪拌羽根表面のシリコンゴム被覆が良好な性能を与えることが確認された。

< 実施例 4 >

MMA ポリマーと MMA モノマーとが混在する MMA 樹脂シロップ (粘度 6.0 Pa・s (20)) を用意し、このものに以下の配合 (重量) 比となるように蓄光発光性顔料成分等を混合した。

【0068】

MMA 樹脂シロップ	35.5
樹脂硬化剤	0.5
アルミン酸ストロンチウム系	54.0
蓄光発光性顔料	
(株) 根本特殊化学製、平均粒径	150 μm
他の顔料	10.0
(平均粒径 30 μm)	

30

各種の顔料を用いた場合の成形硬化体について、実施例 1 と同様に製造し、3 mcd/m²までの時間を測定した。その結果を表 5 に例示した。

【0069】

【表 5】

他 の 顔 料	3 m c d / m ² までの時間 (H r)
酸化チタン	8
水酸化アルミニウム	1 5
酸化チタン (50) : 水酸化アルミニウム (50)	1 0
ジルコニア	1 8
ジルコニア (50) : 水酸化アルミニウム (50)	1 7

10

【 0 0 7 0 】

白色顔料としてのジルコニアはその隠蔽性が小さいことから蓄光発光性能に優れていることがわかる。

20

< 実施例 5 >

実施例 4 において、他の顔料として水酸化アルミニウムを用い、蓄光発光性顔料 (A) と水酸化アルミニウム顔料 (B) との配合比を変更した場合の 3 m c d / m²までの時間について評価した。その結果を表 6 に例示した。

【 0 0 7 1 】

【 表 6 】

重 量 化 (B / A)	3 m c d / m ² までの時間 (H r)
0. 1 5 0	1 5
0. 1 8 5	1 5
1. 0 5	1 4
2. 2 5	9
3. 5 4	6

30

40

【 0 0 7 2 】

重量比 B / A が 3 を超える場合に急激に蓄光発光性能が低下することが確認された。

< 実施例 6 >

実施例 4 において、他の顔料として水酸化アルミニウムを用い、各成分の配合比を変更した場合の 3 m c d / m²までの時間を測定した。その結果を表 7 に例示した。

【 0 0 7 3 】

【 表 7 】

MA樹脂 シロップ／	蓄光発光性 顔料	水 酸 化 アルミニウム	3 m c d / m ² までの 時間 (H r)
10. 2	59. 0	30. 0	1 4
22. 5	43. 0	20. 0	1 5
35. 5	54. 0	10. 0	1 5
68. 6	25. 0	5. 4	9
95. 0	4. 5	0	6
98. 0	1. 7	0	2

10

【 0 0 7 4 】

透明性母材の割合が 9 5 % を超える場合には蓄光発光性能の低下が著しいことがわかる。透明性母材が 9 5 % の場合であっても、大きな径の蓄光発光性顔料を使用することによって 3 m c d / m² までの時間が 6 時間の結果が得られている。このことも、これまでは全く予期できなかったのである。また 7 % 未満の場合には破断が生じ、成形硬化体を得ることが困難であった。

20

【 0 0 7 5 】

< 実施例 7 >

他の顔料として水酸化アルミニウムを用いる場合の実施例 4 において、MMA 樹脂シロップに代えて、シリコーン樹脂（信越化学製、KE1310S）を用いて成形硬化体を得た。このものの粘度は、約 5 0 P a · s （ 2 0 ） である。

【 0 0 7 6 】

このものの 3 m c d / m² までの時間は 1 4 時間であった。良好な蓄光発光性能が得られることが確認された。

30

< 実施例 8 >

実施例 4 において他の顔料として水酸化アルミニウムとし、アルミン酸ストロンチウム系蓄光発光性顔料の配合を 2 4 . 0 とし、透明性骨材として平均粒径 5 0 μ m の珪石粉を 3 0 . 0 の割合で配合した。

【 0 0 7 7 】

このものの 3 m c d / m² までの時間は、蓄光発光性顔料の配合を大きく減らしたにもかかわらず、約 1 3 時間と良好であった。

透明性母材（C）とこの骨材（D）との重量比は 0 . 8 4 5 であったが、この重量比を変更したところ、蓄光発光性能の変化は次の表 8 のとおりであった。

40

【 0 0 7 8 】

【 表 8 】

重 量 化 (D/C)	3 m c d / m ² までの時間 (H r)
0. 5 8 4	1 2
0. 6 1 3	1 3
0. 8 4 5	1 3
1. 5 4	1 4
3. 3 2	1 4
4. 8 5	1 0
5. 9 5	8
6. 8 2	5

10

20

【 0 0 7 9 】

【 発 明 の 効 果 】

以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、大粒径の蓄光発光性顔料を高粘性の透明性母材に均一分散させることにより高性能の蓄光発光成形体を実現することができる。また、気泡や異物の混入を防止することでさらなる高性能化が図られる。

【 0 0 8 0 】

これによって、従来からは想定することも予見することも全くできない新しい蓄光発光材が提供される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 4 B 16/04	C 0 4 B 16/04	
C 0 4 B 20/00	C 0 4 B 20/00	B
C 0 4 B 26/00	C 0 4 B 26/00	
C 0 8 L 33/04	C 0 8 L 33/04	
C 0 9 K 11/08	C 0 9 K 11/08	H
// C 0 4 B 111:80	C 0 4 B 111:80	

F ターム(参考) 4J002 BB121 BG061 CD001 CF211 CG011 CP031 DE097 DE137 DE147 DE186
DG026 DJ007 DJ008 DJ018 DL008 DM008 FD018 FD097 FD206 GL02
GP00