

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6307837号
(P6307837)

(45) 発行日 平成30年4月11日 (2018. 4. 11)

(24) 登録日 平成30年3月23日 (2018. 3. 23)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 K 11/08 (2006. 01)
 C O 9 K 11/64 (2006. 01)
 C O 9 D 201/00 (2006. 01)
 C O 9 D 5/22 (2006. 01)
 C O 9 D 7/40 (2018. 01)

C O 9 K 11/08 G
 C O 9 K 11/64
 C O 9 D 201/00
 C O 9 D 5/22
 C O 9 D 7/12

請求項の数 8 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2013-228562 (P2013-228562)
 (22) 出願日 平成25年11月1日 (2013. 11. 1)
 (65) 公開番号 特開2015-86345 (P2015-86345A)
 (43) 公開日 平成27年5月7日 (2015. 5. 7)
 審査請求日 平成28年10月28日 (2016. 10. 28)

(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 川瀬 貴大
 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】 疎水性応力発光材料、疎水性応力発光材料の製造方法、応力発光性塗料組成物、樹脂組成物及び
 応力発光体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

応力発光材料の表面がシランカップリング剤で被覆された熱処理物である疎水性応力発光材料であって、水 - メタノールの比を変えて該溶液に対する粉体の濡れやすさを測定して求められる疎水化度が10容量%以上であり、

前記シランカップリング剤は、フルオロアルキル基を有するシランカップリング剤であることを特徴とする疎水性応力発光材料。

【請求項 2】

前記シランカップリング剤は、トリアルコキシシランを含む請求項1に記載の疎水性応力発光材料。

【請求項 3】

前記シランカップリング剤は、3, 3, 3 - トリフルオロプロピルトリメトキシシランである請求項1又は2に記載の疎水性応力発光材料。

【請求項 4】

前記応力発光材料は、ユーロピウム賦活アルミン酸ストロンチウム系応力発光材料である請求項1～3のいずれかに記載の疎水性応力発光材料。

【請求項 5】

アルコール100重量部に対してシランカップリング剤を50～200重量部混合してシランカップリング剤をアルコール希釈し、

応力発光材料と、アルコール希釈したシランカップリング剤を混合機で混合して応力発光

材料をシランカップリング剤で被覆し、
30～120 で熱処理する工程を行うことを特徴とする疎水性応力発光材料の製造方法。

【請求項6】

請求項1～4のいずれかに記載の疎水性応力発光材料を含有することを特徴とする応力発光性塗料組成物。

【請求項7】

請求項1～4のいずれかに記載の疎水性応力発光材料を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項8】

請求項7に記載の樹脂組成物から形成されたことを特徴とする応力発光体。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、疎水性応力発光材料、疎水性応力発光材料の製造方法、応力発光性塗料組成物、樹脂組成物及び応力発光体に関する。

に関する。

【背景技術】

【0002】

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。なかでも外部から印加された力（圧縮、変位、摩擦、衝撃など）の力学的刺激を受けて発光する材料を応力発光材料という。

【0003】

応力発光材料としてはアルミン酸塩を母体とする応力発光材料が報告されている（例えば特許文献1、2）。

このような応力発光材料は、耐水性に乏しいという問題が指摘されており、耐水性を向上させるための技術として、特許文献3には、応力発光材料の粒子表面に防水性シリカ層を形成した耐水性応力発光材料が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特許第3511083号明細書

【特許文献2】特許第5007971号明細書

【特許文献3】特開2011-94041号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献3に開示された耐水性応力発光材料は、耐水性に優れるとされているものの、発明者らが防水性シリカ層を形成した耐水性応力発光材料の耐水性を調べてみたところ、耐水性は充分とはいえなかった。このことから、本発明者らは、防水性シリカ層を形成するだけでは十分な耐水性を発揮させるためには不十分であり、耐水性に優れる応力発光材料とするためには更に考慮すべき特性が必要なものと推測した。

上記課題を踏まえ、本発明は、実用上十分な耐水性（以下、本明細書では疎水性ともいう）を有する疎水性応力発光材料を提供すること、及び、上記疎水性応力発光材料の製造方法を提供することを目的とする。また、疎水性応力発光材料を用いた応力発光性塗料組成物、樹脂組成物及び応力発光体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、疎水性応力発光材料に必要な特性について種々検討した結果、所定の方法

20

30

40

50

で測定した疎水化度が所定の値より高い疎水性応力発光材料は、水分による劣化（結晶構造の変化）が少なく、実用上十分な耐久性を有することを見出し、本発明に想到した。

【0007】

すなわち、本発明の疎水性応力発光材料は、

応力発光材料の表面をシランカップリング剤で被覆し、熱処理して得られる疎水性応力発光材料であって、水 - メタノールの比を変えて該溶液に対する粉体の濡れやすさを測定して求められる疎水化度が10容量%以上であることを特徴とする。

【0008】

疎水化度が10容量%以上である疎水性応力発光材料は、特に耐水性に優れているため、水分による結晶構造の変化が少なく、長期間の使用に適した応力発光材料として使用することができる。

10

【0009】

本発明の疎水性応力発光材料において、上記シランカップリング剤は、トリアルコキシシランを含むことが望ましい。

また、上記トリアルコキシシランのアルコキシ基以外の置換基は、炭素数3以上の炭化水素基であることが望ましい。

上記のようなシランカップリング剤によると、アルコキシ基以外の置換基の構造により疎水性を高めることができるため、さらに耐水性に優れた応力発光材料として使用することができる。

【0010】

20

本発明の疎水性応力発光材料において、上記シランカップリング剤は、フルオロアルキル基を有するシランカップリング剤であることが望ましい。

シランカップリング剤がフルオロアルキル基を有すると、疎水性を高めることができるため、さらに耐水性に優れた応力発光材料として使用することができる。

【0011】

上記シランカップリング剤は、3, 3, 3 - トリフルオロプロピルトリメトキシシランであることが望ましい。

3, 3, 3 - トリフルオロプロピルトリメトキシシランを用いると、特に耐水性に優れた応力発光材料として使用することができる。

【0012】

30

上記応力発光材料は、ユーロピウム賦活アルミン酸ストロンチウム系応力発光材料であることが望ましい。

【0013】

本発明の疎水性応力発光材料の製造方法の第一の態様は、

応力発光材料とシランカップリング剤を混合機で混合して応力発光材料をシランカップリング剤で被覆し、

30～120℃で熱処理する工程を行うことを特徴とする。

【0014】

本発明の疎水性応力発光材料の製造方法の第二の態様は、

応力発光材料とシランカップリング剤をアルコール溶媒中で混合して応力発光材料をシランカップリング剤で被覆し、

30～120℃で熱処理する工程を行うことを特徴とする。

40

【0015】

本発明の応力発光性塗料組成物は、本発明の疎水性応力発光材料を含有することを特徴とし、本発明の樹脂組成物は本発明の疎水性応力発光材料を含有することを特徴とする。

また、本発明の応力発光体は、本発明の樹脂組成物から形成されたことを特徴とする。

【発明の効果】

【0016】

本発明の疎水性応力発光材料は、疎水化度が10容量%以上となっており、このような疎水性応力発光材料は、特に耐水性に優れているため、水分による結晶構造の変化が少なく

50

、長期間の使用に適した応力発光材料として使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】図1は、実施例1における応力発光材料の耐湿試験前後の結晶構造解析の結果を示すXRDプロファイルである。

【図2】図2は、実施例2における応力発光材料の耐湿試験前後の結晶構造解析の結果を示すXRDプロファイルである。

【図3】図3は、比較例1における応力発光材料の耐湿試験前後の結晶構造解析の結果を示すXRDプロファイルである。

【発明を実施するための形態】

10

【0018】

以下、本発明の疎水性応力発光材料について説明する。

本発明の疎水性応力発光材料は、応力発光材料の表面をシランカップリング剤で被覆し、熱処理して得られる疎水性応力発光材料であって、水-メタノールの比を変えて該溶液に対する粉体の濡れやすさを測定して求められる疎水化度が10容量%以上であることを特徴とする。

【0019】

< 応力発光材料 >

本発明の疎水性応力発光材料において、シランカップリング剤で被覆処理する前の応力発光材料につき、説明する。

20

この応力発光材料は、ユーロピウム賦活アルミン酸ストロンチウム系応力発光材料等の、アルミン酸ストロンチウムを母体とする応力発光材料であることが望ましい。

【0020】

アルミン酸ストロンチウムは、一般的に $Sr_xAl_yO_z$ ($0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $0 < z$) で表される化合物である。特に限定されないが、アルミン酸ストロンチウムの具体例としては、 $SrAl_2O_4$ 、 $SrAl_4O_7$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 、 $SrAl_{12}O_{19}$ 、 $Sr_3Al_2O_6$ 等の種々の化合物が知られている。

【0021】

上記アルミン酸ストロンチウムは、アルミナ、アルミナ、アルミナ、アルミナ、アルミナ、アルミナ、及びアルミナから選択される少なくとも1種のアルミナを含有するアルミナ原料又は水酸化アルミニウムと、ストロンチウム源とから合成されたものであるのが好ましい。通常「アルミナ」といえば安価で汎用のアルミナを指す場合が多いが、アルミナなどのいわゆる活性アルミナ、又は水酸化アルミニウムを原料として用いれば、アルミナを用いた場合よりも高い発光強度を達成できるためである。

30

【0022】

賦活剤としては、ユーロピウム(Eu)イオンを含有することが望ましい。上記応力発光材料中に含まれるEuイオンの量は特に限定されないが、アルミン酸ストロンチウム1モル当たり、0.0001~0.01モル、好ましくは0.0005~0.01モル、より好ましくは0.0005~0.005モルである。Euイオンの量が少なすぎると十分な発光強度を達成することができず、また多すぎても発光強度は飽和する一方で、別の物性にも影響をおよぼすことがある。

40

【0023】

応力発光材料は、さらに共賦活剤を含んでもよい。共賦活剤としては、特に限定されないが、Eu以外の希土類元素の化合物又はイオンが挙げられる。上記Eu以外の希土類元素の例としては、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等から選択される1種以上の元素が挙げられる。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。中でも特にNd、Dy、Hoを共賦活剤とした場合には高い発光輝度を得られる点で好ましい。

また、上記希土類元素の化合物としては、上記元素の炭酸塩、酸化物、塩化物、硫酸塩、

50

硝酸塩、酢酸塩等が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

応力発光材料には、さらに、粒子の分散性を高めるための分散剤が添加されていてもよい。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。

10

【 0 0 2 5 】

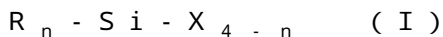
応力発光材料には、さらに、粒子の結晶性を高めるためにフラックス成分が添加されていてもよい。上記フラックス成分としては、特に限定されないが、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化アルミニウム、フッ化アンモニウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、臭化アンモニウム、ヨウ化アンモニウム、ヨウ化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウム、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム等の化合物が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【 0 0 2 6 】

< シランカップリング剤 >

20

本発明の疎水性応力発光材料において、応力発光材料の表面を被覆するシランカップリング剤としては、特に限定されるものではないが、下記一般式 (I)



(式中、R は非反応性基又は反応性官能基を含む基を示し、X は加水分解性基又はヒドロキシ基を示し、n は 1、2 又は 3 である。)

で表される有機ケイ素化合物であることが望ましい。

非反応性基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン化アルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基等を挙げることができ、反応性官能基を含む基としては、例えば、アミノ基、エポキシ基、ビニル基、メルカプト基、(メタ) アクリロイル基等を含む基を挙げることができる。

30

従って、非反応性基を有する所謂非反応性シランカップリング剤の具体例として、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、3, 3, 3 - トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、メチル - 3, 3, 3 - トリフルオロプロピルジメトキシシラン、パーフルオロオクチルエチルトリメトキシシラン、パーフルオロオクチルエチルトリエトキシシラン、パーフルオロオクチルエチルトリイソプロポキシシラン、ジメチルメトキシヒドロキシシラン等を挙げることができる。

40

反応性官能基を含む基を有する所謂反応性シランカップリング剤の具体例としては、例えば、N - 2 - (アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス (- メトキシエトキシ) シラン、 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 - グリシドキシメチルトリメトキシシラン、 - グリシドキシメチルトリエトキシシラン、 - グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 - グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 - (- グリシドキシエトキシ) プロピルトリメトキシシラン、 - (メタ) アクリロイルオキシメチルトリメト

50

キシシラン、 - (メタ) アクリロイルオキシメチルトリエトキシシラン、 - (メタ) アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、 - (メタ) アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、 - (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 - (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【 0 0 2 7 】

これらのシランカップリング剤の中でも、トリアルコキシシランを含むシランカップリング剤であることが望ましく、トリアルコキシシランとしては、アルコキシ基以外の置換基として疎水性を高めることのできる置換基を有するものであることが望ましい。上記アルコキシ基以外の置換基は、その疎水性を高めるために炭素数 3 以上の炭化水素基であることが望ましく、ハロゲンを含む炭素数 3 以上の炭化水素基であってもよい。

このようなトリアルコキシシランの例としては、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、3, 3, 3 - トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、パーフルオロオクチルエチルトリメトキシシラン、パーフルオロオクチルエチルトリエトキシシラン、パーフルオロオクチルエチルトリイソプロポキシシラン等が挙げられる。

これらのシランカップリング剤は、単独で用いてもよく、複数種類を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 2 8 】

本発明の疎水性応力発光材料は、疎水化度が 1 0 容量 % 以上であり、好ましくは疎水化度が 2 0 容量 % 以上である。疎水化度が 1 0 容量 % を下回ると耐水性が低下するので、高温、高湿度下で使用すると徐々に応力発光能がなくなり商品価値を損ねる。

疎水化度は、水 - メタノールの比を変えて該溶液に対する粉体の濡れやすさを測定する方法によって求められる指標であり、該溶液に対する粉体の浮遊量が 0 % となるメタノール濃度で表される。

疎水化度の測定は、試料 0 . 5 g に、イオン交換水 5 0 m l を加え、マグネチックスターラーを用いて攪拌し、攪拌をしたままビュレットよりメタノールを滴下させ、試料の全量がイオン交換水に懸濁されたときに浮遊量が 0 % になったと判断し、そのときのメタノールの滴下量を読み取り、下記 (式 1) により求められる。

疎水化度 (容量 %) = $\frac{\text{メタノール滴下量 (m l) } \times 1 0 0}{\text{メタノール滴下量 (m l) } + \text{イオン交換水量 (m l)}}$ (式 1)

疎水化度が高い試料は水をはじく撥水性が高い試料であり、本発明の疎水性応力発光材料ではシランカップリング剤による被覆により撥水作用が強く発揮されるためシランカップリング剤の被覆の内側にある応力発光材料に水分が接触しない。その結果、応力発光材料の結晶構造が水分により変化することも防止される。そして、長時間の使用に適した応力発光材料として使用することができる。

【 0 0 2 9 】

< 疎水性応力発光材料の製造方法 >

本発明の疎水性応力発光材料の製造方法の第一の態様は、
応力発光材料とシランカップリング剤を混合機で混合して応力発光材料をシランカップリング剤で被覆し、

3 0 ~ 1 2 0 °C で熱処理する工程を行うことを特徴とする。

混合の態様は特に限定しないが、応力発光材料とシランカップリング剤を直接混合しても良いし、より望ましくは応力発光材料とアルコール希釈したシランカップリング剤を混合する。

熱処理温度は 5 0 ~ 1 0 0 °C であることが望ましい。

上記態様は、乾式混合法による表面処理方法であり、当該方法であると水が応力発光材料に接触することが無いので、応力発光材料の結晶構造が水分により変化することが防止さ

10

20

30

40

50

れる。

【0030】

シランカップリング剤をアルコール希釈する際に用いるアルコールの種類としては特に限定されるものではなく、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール等が挙げられ、これらを単独または組み合わせて用いてもよい。これらの中ではエタノールが望ましい。

また、アルコール希釈する際のシランカップリング剤の濃度は、特に限定されるものではないが、アルコール100重量部に対してシランカップリング剤を50～200重量部混合することが望ましい。

【0031】

上記混合機の種類は特に限定されるものではなく、例えば、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）、スーパーミキサー（カワタ社製）、リボコーン（大川原製作所社製）、ナウターミキサー（ホソカワミクロン社製）、タービュライザー（ホソカワミクロン社製）、サイクロミックス（ホソカワミクロン社製）、スパイラルピンミキサー（太平洋機工社製）、レーディゲミキサー（マツボー社製）が挙げられる。

【0032】

上記混合においては応力発光材料100重量部に対してシランカップリング剤を0.1～10重量部にすることが望ましく、0.4～3重量部にすることがより望ましい。

混合条件は、特に限定されるものではなく、混合機の種類、攪拌能力、混合室の容量、仕込み量などの条件に応じて適宜設定すればよい。

【0033】

熱処理は、30～120、望ましくは50～100の雰囲気調整された、上記混合機、乾燥機又は加熱炉中において、1～24時間程度保持することによって行うことが望ましい。

上記処理によって、応力発光材料の表面がシランカップリング剤で被覆された疎水性応力発光材料が得られる。

【0034】

本発明の疎水性応力発光材料の製造方法の第二の態様は、
応力発光材料とシランカップリング剤をアルコール溶媒中で混合して応力発光材料をシランカップリング剤で被覆し、

30～120で熱処理する工程を行うことを特徴とする。

熱処理温度は50～100であることがより望ましい。

上記態様は、湿式法による表面処理方法である。当該方法であると応力発光材料がアルコール溶媒中に分散した状態でシランカップリングによる被覆処理が行われる。この方法では応力発光材料が水と接触することが無いので、応力発光材料の結晶構造が水分により変化することが防止される。

【0035】

アルコール溶媒として用いられるアルコールの種類としては、上記乾式混合法による表面処理方法において挙げたアルコールと同様とすることができる。

アルコール溶媒100重量部に対して応力発光材料を0.1～5重量部混合することが望ましい。

また、シランカップリング剤は、応力発光材料100重量部に対して0.1～10重量部、より望ましくは0.4～3重量部となるようにアルコール溶媒中に添加することが望ましい。

【0036】

熱処理は、上記応力発光材料とシランカップリング剤を含むアルコール溶液を、30～120、望ましくは50～100の雰囲気調整された乾燥機又は加熱炉中において、1～24時間程度保持することによって行うことが望ましい。

上記処理によって、アルコール溶媒が除去されて応力発光材料の表面がシランカップリング剤で被覆された疎水性応力発光材料が得られる。

10

20

30

40

50

また、上記応力発光材料とシランカップリング剤を含むアルコール溶液の温度を30～120、望ましくは50～100で1～24時間程度保持し、その後ろ過、乾燥などの手法でアルコールを除去することでも、応力発光材料の表面がシランカップリング剤で被覆された疎水性応力発光材料が得られる。

【0037】

なお、本発明の疎水性応力発光材料の原料となる応力発光材料の製造方法は特に限定されるものではない。応力発光材料がユーロピウム賦活アルミン酸ストロンチウム系応力発光材料である場合には、母体となるアルミン酸ストロンチウムはアルミナとストロンチウム化合物を反応させることにより得ることができる。

ストロンチウム化合物の例としては、特に限定されないが、炭酸ストロンチウム、酸化ストロンチウム、水酸化ストロンチウム、ハロゲン化ストロンチウム（塩化ストロンチウム等）、硫酸ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、リン酸水素ストロンチウム等が挙げられる。

ユーロピウム化合物としては特に限定されず、例えば炭酸ユーロピウム、酸化ユーロピウム、塩化ユーロピウム、硫酸ユーロピウム、硝酸ユーロピウム、酢酸ユーロピウムなどが挙げられる。

【0038】

応力発光材料には、上述した共賦活剤、分散剤、フラックス成分を添加してもよく、これらの成分を混合し、焼成することによって疎水性応力発光材料の原料となる応力発光材料が得られる。

【0039】

上記成分の混合手段は特に限定されず、公知の混合手段を用いることができる。中でも、混合を効率良く行なうために粉碎媒体攪拌型粉碎機を備えた反応容器内で、分散媒（例えば水など）の存在下、湿式混合を行うのが好ましい。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。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。湿式混合後、分散媒を除去して乾燥することにより、応力発光材料用原料組成物となる。

【0040】

さらに、応力発光材料用原料組成物を焼成することにより応力発光材料が得られる。焼成条件は特に限定されず、一般的な焼成方法に従って実施できる。例えば得られた応力発光材料用原料組成物を、焼成（例えば1000以上、還元雰囲気下で焼成）し、必要に応じて粉碎・整粒等を行なうことで、疎水性応力発光材料の原料となる応力発光材料が得られる。

【0041】

本発明の疎水性応力発光材料は、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疎水性応力発光材料を成形して得られる応力発光体は、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ももちろん、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。

【0042】

このような疎水性応力発光材料の活用方法としては、特に限定されないが、以下のようなものが考えられる。

【0043】

疎水性応力発光材料を含む発光層を、通常の紙、合成紙、あるいはエポキシ樹脂、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル

10

20

30

40

50

等の高分子素材、天然ゴムあるいは合成ゴム、ガラス、セラミックス、金属、木、人工繊維または天然繊維、コンクリート、あるいはこれらの組み合わせ、およびこれらの加工製品等の外装表面に形成することにより、あるいは疎水性応力発光材料を内部に含有することにより、異常を検知したり、衝撃波を当てることで様々な構造物や部材の劣化を診断したりすることができる（応力・ひずみ検出、応力分布測定）。例えばビル建物、高架橋、橋梁、道路、鉄道レール、支柱、塔、パイプライン及びトンネル等の大型構造物、床材、タイル、壁材、ブロック材、舗装材、木材、鉄鋼、コンクリート等の建材、歯車、カム等の動力伝達部材、自転車、自動車、電車、船、飛行機等に使用される外装用部品又は内蔵部品（エンジン部品、タイヤ、ベルト等）、軸受部品、軸受用保持器、および、光センサ付軸受、ネジ、ボルト、ナット、ワッシャ等の締結用部品等である。またその応用として、蓄電池、バルブシート、配水管、スプリンクラーヘッド、電解液またはポリマー電解質を注入した非水電解液二次電池の漏液を検知すること等が期待される。また疎水性応力発光材料を含有する接着剤の接着剤層内応力分布の可視化をすることができ、接着剤の亀裂を把握することもできる。

10

【 0 0 4 4 】

疎水性応力発光材料を発光素子としたものは、感圧デバイス、タッチパッド、タッチセンサー、フォトダイオードあるいはフォトトランジスタ、圧電アクチュエータあるいは静電アクチュエータ、発光性高分子アクチュエータ、液量検出デバイス、衝撃力検出デバイス、光導波路、光導波路装置、機械光学装置、検出装置、情報処理装置、スイッチ、操作ボタン、入力装置、キー入力装置等の電子機器および機器に利用することができ、装置およびシステムの非接触制御、自動化プロセス、遠隔操作を可能にする。例えば、半導体部品の接続端子の高さ測定装置、キャピテーション発生量の測定装置、音圧強度分布の測定装置、医療検査用の超音波による音圧強度分布およびエネルギー密度分布測定装置、生体骨または模擬骨に装着するインプラント等の部材に作用する応力・歪みの分布の測定装置、伝送ケーブル、伝送装置及びレーザ加工装置、ステアリングシャフトの捩じれ量を検出する装置、撮影部位の位置を特定する放射線撮影装置、流速検知器金型プレス機の平行度チェック装置、赤外光の熱エネルギーに対応する応力を発生させ、撮像することが可能な固体撮像装置、摩擦力、せん断力、衝撃力、圧力等の機械的な外力を光信号に変換して伝達する発光ヘッド、その発光ヘッドを利用して機械装置を遠隔から操作する遠隔スイッチシステム、及び、その発光ヘッドを利用して偶力を検出する検出システム、電気、電子、機械の各種機器の本体部に着脱自在に装着される着脱体、例えばインクジェットプリンタのインクカートリッジや用紙トレイの装着状態及び未装着状態を検出することができる着脱体の検出装置、及び着脱体；凹凸部に残留した紫外線硬化樹脂を短時間で検査可能なインプリント装置、配線が不要な操作装置、生体内や暗所に導入することができる小型で無線型の光源（応力発光粒子）と、それを備えた検査装置、並びに検査方法や応力履歴記録システム等が挙げられる。また、ガスケット、パッキングのシール性の測定、タイヤの接地面形状や接地圧分布の測定、歯科咬合力の測定、タイヤの接地部測定具、キャピテーション発生量の測定方法等にも利用できる。

20

30

【 0 0 4 5 】

触覚センサ素子としての応用も可能である。例えば、人間協調型ロボットや義手・義指・義肢、診察用の触診器、各種工業の硬さ柔らかさ検査器等が挙げられる。その他にも、放射線との作用により生じた発光エネルギーを測定することで、放射線の被曝量の計測及び被曝強度分布の計測をすることも期待できる。

40

【 0 0 4 6 】

上記測定用装置以外にも、照明や安全のための表示としての利用が考えられる。例えば、デバイス振動ランプや風力ランプ等の照明器具；緊急、異常報知、非常用具、危険表示、非常灯、非常用標識、救命具用の標識、看板、表示装置；安全柵、工場建築物廻りに張るテンションロープ、動物忌避柵；階段のステップ、手すり、及び通路等に半埋め込み状態で設置した目地用線条体；健康器具、歩行補助器具（歩行補助用ステッキ、発光報知アンテナ等）；イヤリング、ネックレス等の装身具；旗を支持する支柱、鉄道等の遮断機の遮

50

断棒、自転車、自動車、電車、船、飛行機等の外装用部品又は内蔵部品、釣具（擬似餌、釣竿、集魚用網等；発光性繊維構造体や発光性漁具、釣糸や漁網等）、浮標（浮き、ブイ）；人間、犬、猫等のペット、牛、豚、羊、鶏等の家畜等の位置表示；ファン（風力発電、扇風機等の羽等）、衣料品（靴、スポーツウエア、人工発光布地、人工発光糸、人工発光繊維等）；包装（箱、ホルダー、器、封筒、カートン、上包み包装、外部被膜）、医療品（呼吸援助器具、試験研究用器材）ロボット（人工発光毛髪構造体、人工発光皮膚、人工発光ボディー）等である。

【 0 0 4 7 】

塗料組成物、インク組成物、接合剤、表面被覆剤に疎水性応力発光材料を含有させたものの活用例としては、金融機関、公共機関、クレジットカード会社、流通業界等で使用される、貼り合わせ用の接着剤に疎水性応力発光材料を含有させた圧着はがきシート等の郵送物；椅子、ベッド等の家具；床材、タイル、壁材、ブロック材、舗装材、木材・鉄鋼・コンクリート等の建材。車両に搭載されたカーナビゲーション装置；オーディオ装置及びエアコンディショナー等を操作するための操作装置；家電製品や携帯機器、電子計算機等の入力装置；デジタルカメラ、CCDカメラ、フィルム、写真、ビデオ等の画像記憶手段等が挙げられる。

10

【 0 0 4 8 】

発光させることで新たな意匠を発生させることができるので、玩具やイベントグッズ等のアミューズメント商品や生活用品への展開も考えられる。例えば、動的玩具、凧、鯉のぼり等の吹流し、ブランコ、ジェットコースター、回転木馬、弓矢等；風力によって音と光を同時に発生する無電源型発光装置（風鈴等）。発光ボール（ゴルフボール、野球のボール、卓球用ボール、ビリヤードのボール等）、発光機構の風車；風船；シート状構造物が紙である、巻き取り笛、折り紙、紙風船、ハリセン、グリーティングカード、絵本；スポーツ用品（棒高飛び用ロッド、フェンシング、弓矢等の長尺体等）；ゴルフクラブの打点確認用感圧シール、テニスコート用ラインテープ、動的装飾体、動的彫刻、動的モニュメント；動的展示装置；衝撃発光装飾装置；スピーカー等音響装置、楽器（バイオリンやギター等の弦楽器、木琴やドラム等の打楽器、トランペットやフルート等の管楽器、ビードロ等のダイアフラム）、音叉等；イベントグッズ等のアミューズメント商品；水族館の観賞用水槽等の水草、容器；発光腕時計、発光砂時計又は砂時計型発光装置；発光型擬似ローソク装置；発光可能な人工植物；人工眼；付着性ポリマーを含有する化粧品組成物、目視状態で偽造判別することが可能な印刷物および有価証券、応力発光粒子を含有する印刷インキ、手形、小切手、株券、社債券、各種証券、商品券、図書券、交通機関の乗車券、有料施設やイベントの入場券、宝くじ、公営競技の投票券の当たり券等、紙幣、身分証明書、チケット、通行券等、パスポート、機密文書が書かれた印刷物、または封緘シール等が挙げられる。

20

30

【 0 0 4 9 】

応力に伴う発光を利用して、その表面に付着した光触媒を活性化した、応力発光体 - 光触媒複合体は、抗菌、殺菌、非ヒト動物への治療、車両の吊り手、取手等の抗菌性物品の汚れ浄化、暗所にある配管等内部壁面の流動物の流れエネルギーによる浄化に利用することが可能である。応力発光物質が発光することによって高分子樹脂中の光架橋剤が活性化し、架橋を促進させることも可能である。

40

【 0 0 5 0 】

本発明の疎水性応力発光材料を樹脂に配合することで、本発明の樹脂組成物とすることができる。

また、本発明の樹脂組成物に更に他の無機材料又は有機材料を加えて複合材料を形成することによって、本発明の応力発光体とすることもできる。

この応力発光体に機械的な外力を加えると、機械的な変形によって発光する。

【 0 0 5 1 】

上記樹脂又は他の有機材料としては熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂のような樹脂が挙げられる。熱可塑性樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度

50

ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン等のポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体（ABS樹脂）等のスチレン重合体または共重合体、6 - ナイロン、66 - ナイロン、12 - ナイロン等のポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリウレタン、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂、アルケニル芳香族樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ乳酸等のポリエステル、ビスフェノールA系ポリカーボネート等のポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンスルフィド、ポリメチルペンテン、セルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリアクリロニトリル等のポリアクリル酸、スチレン - アクリロニトリル共重合体（AS樹脂）、ポリフェニレンエーテル（PPE）、変性PPE、ポリアリレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルニトリル、ポリエーテルケトン、ポリケトン、液晶ポリマーエチレンとプロピレンとの共重合体、エチレン又はプロピレンと他の - オレフィン（ブテン - 1、ペンテン - 1、ヘキセン - 1、4 - メチルペンテン - 1等）との共重合体、エチレンと他のエチレン性不飽和単量体（酢酸ビニル、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、ビニルアルコール等）との共重合体等が挙げられる。

10

【0052】

熱可塑性樹脂は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。なお、熱可塑性樹脂が共重合体である場合、ランダム共重合体、ブロック共重合体等のいずれの形態の共重合体であってもよい。

20

【0053】

熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、ケイ素樹脂、アルキド樹脂、ポリイミド、ポリアミノビスマレイミド、カゼイン樹脂、フラン樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられる。この他紫外線や放射線で硬化する樹脂も挙げられる。

【0054】

さらに、天然ゴム、ポリイソブレンゴム、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、エチレン - プロピレン - ジエンゴム、ブチルゴム、クロロプレンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、シリコーンゴム等のゴム系材料が挙げられる。

30

【0055】

これ以外にも顔料、染料、滑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、難燃剤、殺菌剤、抗菌剤、硬化用触媒、光重合開始剤等を本発明の疎水性応力発光材料とともに混合し、棒状、板状、フィルム状、繊維状、膜状、針状、球状、箔状、粒子状、砂状、鱗片状、シート状、液状、ゲル状、ゾル状、懸濁液、集合体、カプセル型、等の任意の形状に成形することができる。

【0056】

顔料としては、無機顔料や有機顔料が挙げられる。

無機顔料としては、酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、亜鉛華、硫酸鉛、黄色鉛、亜鉛黄、ベンガラ（赤色酸化鉄（III））、カドミウム赤、群青、紺青、酸化クロム緑、コバルト緑、アンバー、チタンブラック、合成鉄黒、カーボンブラック、雲母、酸化チタンや酸化鉄で被覆された酸化アルミニウム、酸化チタンや酸化鉄で被覆された雲母、ガラスフレーク、ホログラム顔料等が挙げられる。その他にも金属粉末顔料として、アルミニウム粉末、銅粉末、ステンレス粉末、金属コロイド、干渉作用があるものとして透明パールマイカ、着色マイカ、干渉マイカ、干渉アルミナ、干渉シリカ（干渉ガラス）等が挙げられる。

40

【0057】

有機顔料としては、アゾ系顔料（モノアゾイエロー、縮合アゾイエロー、アゾメチンイエロー等）、黄色酸化鉄、チタンイエロー、ビスマスバナデート、ベンズイミダゾロン、イ

50

ソインドリノン、イソインドリン、キノフタロン、ベンジジンイエロー、パーマネントイエロー等の黄色顔料；パーマネントオレンジ等の橙色顔料；赤色酸化鉄、ナフトールA S系アゾレッド、アンサンスロン、アンスラキノニルレッド、ペリレンマルーン、キナクリドンレッド、ジケトピロロピロールレッド、パーマネントレッド等の赤色顔料；コバルトバイオレット、キナクリドンバイオレット、ジオキサジンバイオレット等の紫色顔料；コバルトブルー、フタロシアニン系顔料（フタロシアニンブルー等）、スレンブルー等の青色顔料；フタロシアニングリーン等の緑色顔料、アゾ系分散染料、アントラキノン系分散染料等の有機染料等を挙げることができる。

【0058】

染料としては、アゾ染料、アントラキノン染料、インジゴイド染料、硫化染料、トリフェニルメタン染料、ピラゾロン染料、スチルベン染料、ジフェニルメタン染料、キサンテン染料、アリザリン染料、アクリジン染料、キノンイミン染料（アジン染料、オキサジン染料、チアジン染料）、チアゾール染料、メチン染料、ニトロ染料、及びニトロソ染料等が挙げられる。

【0059】

酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系化合物、ホスファイト系化合物、ホスホナイト系化合物、及びチオエーテル系化合物等が挙げられる。

【0060】

ヒンダードフェノール系化合物としては、
 - トコフェロール、ブチルヒドロキシトルエン、シナビルアルコール、ビタミンE、n - オクタデシル -
 - (4' - ヒドロキシ - 3', 5' - ジ - tert - ブチルフェニル)プロピオネート、2 - tert - ブチル - 6 -
 - (3' - tert - ブチル - 5' - メチル - 2' - ヒドロキシベンジル) - 4 - メチル
 フェニルアクリレート、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - (N, N - ジメチルアミノ
 メチル)フェノール、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホネ
 ートジエチルエステル、2, 2' - メチレンビス(4 - メチル - 6 - tert - ブチルフェ
 ノール)、2, 2' - メチレンビス(4 - エチル - 6 - tert - ブチルフェノール)
 、4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール)、2, 2' - メ
 チレンビス(4 - メチル - 6 - シクロヘキシルフェノール)、2, 2' - ジメチレン - ビ
 ス(6 - - メチル - ベンジル - p - クレゾール) 2, 2' - エチリデン - ビス(4, 6
 - ジ - tert - ブチルフェノール)、2, 2' - ブチリデン - ビス(4 - メチル - 6 -
 tert - ブチルフェノール)、4, 4' - ブチリデンビス(3 - メチル - 6 - tert
 - ブチルフェノール)、トリエチレングリコール - N - ビス - 3 - (3 - tert - ブチ
 ル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル)プロピオネート、1, 6 - ヘキサンジオール
 ビス[3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート
]、ビス[2 - tert - ブチル - 4 - メチル 6 - (3 - tert - ブチル - 5 - メチル
 - 2 - ヒドロキシベンジル)フェニル]テレフタレート、3, 9 - ビス{2 - [3 - (3
 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル)プロピオニルオキシ] - 1
 , 1, - ジメチルエチル} - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカ
 ン、4, 4' - チオビス(6 - tert - ブチル - m - クレゾール)、4, 4' - チオビ
 ス(3 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール)、2, 2' - チオビス(4 - メチル
 - 6 - tert - ブチルフェノール)、ビス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒド
 ロキシベンジル)スルフィド、4, 4' - ジ - チオビス(2, 6 - ジ - tert - ブチル
 フェノール)、4, 4' - トリ - チオビス(2, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール)
 、2, 2 - チオジエチレンビス - [3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキ
 シフェニル)プロピオネート]、2, 4 - ビス(n - オクチルチオ) - 6 - (4 - ヒドロ
 キシ - 3', 5' - ジ - tert - ブチルアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、N, N'
 - ヘキサメチレンビス - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシン
 ナミド)、N, N' - ビス[3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェ
 ニル)プロピオニル]ヒドラジン、1, 1, 3 - トリス(2 - メチル - 4 - ヒドロキシ -
 5 - tert - ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス

10

20

30

40

50

(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、トリス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) イソシアヌレート、トリス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5 - トリス(4 - tert - ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5 - トリス2[3(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] エチルイソシアヌレート、およびテトラキス[メチレン - 3 - (3', 5' - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン等が挙げられる。

【0061】

ホスファイト系化合物としては、トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、トリス(ジエチルフェニル)ホスファイト、トリス(ジ - iso - プロピルフェニル)ホスファイト、トリス(ジ - n - ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル)ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6 - 20
ジ - tert - ブチル - 4 - エチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス{2, 4 - ビス(1 - メチル - 1 - フェニルエチル)フェニル}ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニルビスフェノールAペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、およびジシクロヘキシルペンタエリスリトールジホスファイト等が挙げられる。他のホスファイト系化合物としては二価フェノール類と反応し環状構造を有するものが挙げられる。

【0062】

ホスホナイト系化合物としては、テトラキス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 4, 4' - ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 4, 3' - ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 4 - ジ - tert - 30
ブチルフェニル) - 3, 3' - ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 4, 4' - ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 4, 3' - ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 3, 3' - ビフェニレンジホスホナイト、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 4 - フェニル - フェニルホスホナイト、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 3 - フェニル - フェニルホスホナイト、ビス(2, 6 - ジ - n - ブチルフェニル) - 3 - フェニル - フェニルホスホナイト、ビス(2, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 4 - フェニル - フェニルホスホナイト、及びビス(2, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 3 - フェニル - フェニルホスホナイト等が挙げられる。40

【0063】

チオエーテル系化合物として、ジラウリルチオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトール - テトラキス(3 - ラウリルチオプロピオネート)、ペンタエリスリトール - テトラキス(3 - ドデシルチオプロピオネート)、ペンタエリスリトール - テトラキス(3 - オクタデシルチオプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3 - ミリスチルチオプロピオネート)、及びペンタエリスリトール - テトラキス(3 - ステアリルチオプロピオネート)等が挙げられる。

【0064】

紫外線吸収剤を含む光安定剤としては、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系 50

化合物、芳香族ベンゾエート系化合物、蔞酸アニリド系化合物、シアノアクリレート系化合物およびヒンダードアミン系化合物等が挙げられる。

【0065】

ベンゾフェノン系化合物としては、ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシ-5-スルホベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、5-クロロ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、及び2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-メチル-アクリロキシイソプロポキシ)ベンゾフェノン等が挙げられる。

10

【0066】

ベンゾトリアゾール系化合物としては、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-メチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(5-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス(, -ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス(, -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、及び2-(4'-オクトキシ-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

20

【0067】

芳香族ベンゾエート系化合物としては、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート等のアルキルフェニルサリシレート類等が挙げられる。

【0068】

蔞酸アニリド系化合物としては、2-エトキシ-2'-エチルオキザリックアシッドビスアニリド、2-エトキシ-5-tert-ブチル-2'-エチルオキザリックアシッドビスアニリド、及び2-エトキシ-3'-ドデシルオキザリックアシッドビスアニリド等が挙げられる。

30

【0069】

シアノアクリレート系化合物としては、エチル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート、2-エチルヘキシル-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート等が挙げられる。

【0070】

ヒンダードアミン系化合物としては、4-アセトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-アクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルアセトキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-オクタデシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ベンジルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-フェノキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(エチルカルバモイルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(シクロヘキシルカルバモイルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルカルバモイルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、

40

50

ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)カーボネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)オギザレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)マロネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ペリジル)アジペート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ペリジル)テレフタレート、1, 2-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ペリジロキシ)-エタン、
 , ' -ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジロキシ)-p-キシレン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-トリレン-2, 4-ジカルバメート、
 ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ヘキサメチレン-1, 6-ジカルバメート、
 トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボキシレート、
 トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ベンゼン-1, 3, 4-トリカルボキシレート、
 1-2-{3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニロキシ}-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、
 及び1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと
 , , ' , ' -テトラメチル-3, 9-[2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン]ジメタノールとの縮合物等が挙げられる。

10

【0071】

帯電防止剤としては、カーボンブラック、グラファイト等炭素粉体、スズ・アンチモン複合酸化物、アンチモン・インジウム・スズ複合酸化物、インジウム・スズ複合酸化物、S
n、F、Cl等をドーブした導電性酸化インジウム、酸化スズ、酸化亜鉛等金属酸化物、
 銅、ニッケル、銀、金、アルミニウム等の各種金属粒子(粉体)または金属繊維等の無機系耐電防止剤、
 並びに、(-ラウラミドプロピオニル)トリメチルアンモニウムスルフェート、
 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の第4級アンモニウム塩系、スルホン酸塩系化合物、
 アルキルホスフェート系化合物等有機系の帯電防止剤等が挙げられる。

20

【0072】

難燃剤としては臭素系難燃剤、リン系難燃剤、塩素系難燃剤、トリアジン系難燃剤、及びリン酸とピペラジンとの塩の他無機系難燃剤等が挙げられる。

【0073】

臭素系難燃剤としては、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリアクリレート、臭素化ポリフェニレンエーテル、
 臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂の分子鎖末端のグリシジル基の一部又は全部を封止した変性物、
 臭素化ビスフェノールAを原料として合成したポリカーボネートオリゴマー、臭素化ジフタルイミド化合物、
 臭素化ビフェニルエーテル、及び1, 2-ジ(ペンタブロモフェニル)エタン等の臭素化ジフェニルアルカン等の化合物が挙げられる。
 これらの中でもポリトリプロモスチレン等の臭素化ポリスチレン、ポリ(ジプロモフェニレンオキシド)、デカブロモジフェニルエーテル、
 ビス(トリプロモフェノキシ)エタン、1, 2-ジ(ペンタブロモフェニル)エタン、エチレン-ビス-(テトラプロモフタルイミド)、
 テトラプロモビスフェノールA、臭素化ポリカーボネートオリゴマー、ポリトリプロモスチレン等の臭素化ポリスチレンや
 1, 2-ジ(ペンタブロモフェニル)エタン等が挙げられる。

30

40

【0074】

リン系難燃剤としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、
 トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、
 トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、
 トリス(フェニルフェニル)ホスフェート、トリナフチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、
 キシレニルジフェニルホスフェート、ジフェニル(2-エチルヘキシル)ホスフェート、ジ(イソプロピルフェニル)フェニルホスフェート、
 モノイソデシルホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、
 ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタ

50

クリロイルオキシエチルホスフェート、メラミンホスフェート、ジメラミンホスフェート、メラミンピロホスフェート、トリフェニルホスフィンオキサイド、トリクレジルホスフィンオキサイド、メタンホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジエチル等リン酸エステル。レゾルシノールポリフェニルホスフェート、1, 3 - フェニレンビス(2, 6 - ジメチルフェニルホスフェート)、レゾルシノールポリ(ジ - 2, 6 - キシリル)ホスフェート、ビスフェノール A ポリクレジルホスフェート、ビスフェノール A ポリフェニルホスフェート、ハイドロキノンポリ(2, 6 - キシリル)ホスフェート並びにこれらの縮合物等の芳香族縮合リン酸エステル等縮合リン酸エステル等が挙げられる。

【0075】

塩素系難燃剤としては、ペンタクロロペンタシクロデカン、ヘキサクロロベンゼン、ペンタクロロトルエン、テトラクロロビスフェノール A、及びポリクロロスチレン等が挙げられる。

10

【0076】

トリアジン系難燃剤としては、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、アクリルグアナミン、2, 4 - ジアミノ - 6 - ノニル - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - ハイドロキシ - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - アミノ - 4, 6 - ジハイドロキシ - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - メトキシ - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - エトキシ - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - プロポキシ - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - イソプロポキシ - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - メルカプト - 1, 3, 5 - トリアジン、及び2 - アミノ - 4, 6 - ジメルカプト - 1, 3, 5 - トリアジン等が挙げられる。

20

【0077】

リン酸とピペラジンとの塩としては、オルトリン酸ピペラジン、ピロリン酸ピペラジン、及びポリリン酸ピペラジン等が挙げられる。

【0078】

無機系難燃剤としては三酸化アンチモン、五塩化アンチモン等のアンチモン化合物、ホウ酸亜鉛、ホウ酸ナトリウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、及び赤リン等が挙げられる。

【0079】

殺菌剤としては、オキシ銅等の銅殺菌剤、ジネブ、マンネブ等の有機硫黄殺菌剤、キャブタン、クロロタロニル等の有機塩素系殺菌剤、チオファネートメチル、ベノミル、カルベンダゾール、チアベンダゾール等のベンゾイミダゾール系殺菌剤、イプロジオン、ピンクロゾリン、プロシミドン等のジカルボキシイミド系殺菌剤、フラメトピル等の酸アミド系殺菌剤、フルジオキサニル等のフェニルピロール系殺菌剤、ジメトモルフ等のモルフォリン系殺菌剤、アゾキシストロピン、クレソキシムメチル、オリブライト等のメトキシアクリレート系殺菌剤、メパニピリム、シプロジニル、ピリメタニル等のアニリノピリミジン系殺菌剤、トリアジメホン、トリフルミゾール等のエルゴステロール生合成阻害剤、クロルピクリン、PCNB等の土壌殺菌剤、その他フルアジナム、o - フェニルフェノール(OPP)、ジフェニル、クロロジフェニル、クレゾール、1, 2 - ビス(プロモアセトキシ)エタン、けい皮アルデヒド、酢酸フェニル、イソチアン酸アリル、 - メチルアセトフェノン、チモール、パークロロシクロペンタジエン、ブロム酢酸、2, 2 - ジブロモ - 3 - ニトリルプロピオンアミド、クロロ酢酸エチル、クロロ酢酸ブチル、クロロ酢酸メチル、5 - クロロ - 2 - メチルイソチアゾリン - 3 - オン、グルタルアルデヒド、及びヒノキチオール等が挙げられる。

30

40

【0080】

抗菌剤としては、銀、亜鉛、銅の一種若しくは2種以上の抗菌性金属を無機化合物に担持させた無機系粉体が挙げられる。担持体としてはゼオライト、アパタイト、リン酸ジルコニウム、酸化チタン、シリカゲル、アルミニウム硫酸塩水酸化物、燐酸カルシウム、珪酸カルシウム等が挙げられる。またリン酸系、硼酸系、珪酸系の各系ガラスの一種若しくは2種以上をガラス形成成分としたガラスに、銀、亜鉛、銅の一種若しくは2種以上の抗菌

50

性金属を含有せしめた抗菌性ガラス粉体も挙げられる。

【 0 0 8 1 】

滑剤としては、脂肪酸、脂肪酸金属塩、オキシ脂肪酸、パラフィン、低分子量のポリオレフィン、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド、脂肪族ケトン、脂肪酸部分鹼化エステル、脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル、及び変性シリコン等を挙げることができる。

【 0 0 8 2 】

脂肪酸としては、オレイン酸、ステアリン酸、ラウリン酸、ヒドロキシステアリン酸、ベヘン酸、アラキドン酸、リノール酸、リノレン酸、リシノール酸、パルミチン酸、モンタン酸およびこれらの混合物等炭素数 6 ~ 40 の脂肪酸が挙げられる。脂肪酸金属塩としてはラウリン酸ナトリウム、ラウリン酸カリウム、ラウリン酸マグネシウム、ラウリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛、ラウリン酸バリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸バリウム、ベヘニン酸ナトリウム、ベヘニン酸カリウム、ベヘニン酸マグネシウム、ベヘニン酸カルシウム、ベヘニン酸亜鉛、ベヘニン酸バリウム、モンタン酸ナトリウム、及びモンタン酸カルシウム等の炭素数 6 ~ 40 の脂肪酸のアルカリ（土類）金属塩が挙げられる。

10

【 0 0 8 3 】

オキシ脂肪酸としては 1 , 2 - オキシステリン酸等が挙げられる。

【 0 0 8 4 】

パラフィンとしては、流動パラフィン、天然パラフィン、マイクロクリスタリンワックス、及びペトロラクタム等の炭素数 18 以上のものが挙げられる。

20

【 0 0 8 5 】

低分子量のポリオレフィンとしてはポリエチレンワックス、マレイン酸変性ポリエチレンワックス、酸化タイプポリエチレンワックス、塩素化ポリエチレンワックス、及びポリプロピレンワックス等の分子量 5000 以下のものが挙げられる。脂肪酸アミドとしては具体的にはオレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘン酸アミド等炭素数 6 以上のものが挙げられる。

【 0 0 8 6 】

アルキレンビス脂肪酸アミドとしてはメチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、及び N , N - ビス（ 2 - ヒドロキシエチル）ステアリン酸アミド等の炭素数 6 以上のものが挙げられる。

30

【 0 0 8 7 】

脂肪族ケトンとしては高級脂肪族ケトン等の炭素数 6 以上のものが挙げられる。

【 0 0 8 8 】

脂肪酸部分鹼化エステルとしてはモンタン酸部分鹼化エステル等が挙げられる。

【 0 0 8 9 】

脂肪酸低級アルコールエステルとしてはステアリン酸エステル、オレイン酸エステル、リノール酸エステル、リノレン酸エステル、アジピン酸エステル、ベヘン酸エステル、アラキドン酸エステル、モンタン酸エステル、及びイソステアリン酸エステル等が挙げられる。

40

【 0 0 9 0 】

脂肪酸多価アルコールエステルとしてはグリセロールトリステアレート、グリセロールジステアレート、グリセロールモノステアレート、ペンタエリスルトールテトラステアレート、ペンタエリスルトールトリステアレート、ペンタエリスルトールジミリスレート、ペンタエリスルトールモノステアレート、ペンタエリスルトールアジペートステアレート、及びソルピタンモノベヘネート等が挙げられる。

【 0 0 9 1 】

脂肪酸ポリグリコールエステルとしてはポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリトリメチレングリコール脂肪酸エステル、及びポリプロピレングリコール脂肪酸エステル等

50

が挙げられる。

【0092】

変性シリコンとしてはポリエーテル変性シリコン、高級脂肪酸アルコキシ変性シリコン、高級脂肪酸含有シリコン、高級脂肪酸エステル変性シリコン、メタクリル変性シリコン、及びフッ素変性シリコン等が挙げられる。

【0093】

硬化用触媒としては、(t-ブチルパーオキシベンゾエート、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド等)およびアゾ化合物(アゾビスイソブチロニトリルおよびアゾビスイソバレロニトリル等)等の有機過酸化物、オクチル酸錫、ジブチル錫ジ(2-エチルヘキサノエート)、ジオクチル錫ジ(2-エチルヘキサノエート)、ジオクチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイド、ジブチル錫脂肪酸塩、2-エチルヘキサン酸鉛、オクチル酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、脂肪酸亜鉛類、ナフテン酸コバルト、オクチル酸カルシウム、ナフテン酸銅、2-エチルヘキサン酸鉛オクチル酸鉛およびテトラn-ブチルチタネート等の金属と有機および無機酸との塩等有機金属誘導体、塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸等スルホン酸化合物、スルホン酸化合物のアミン中和物、トリエチルアミン等の有機アミン、リン酸、ピロリン酸等や、リン酸モノ又はジエステル等が挙げられる。リン酸モノエステルとしては、例えば、リン酸モノオクチル、リン酸モノプロピル、及びリン酸モノラウリル等が挙げられる。リン酸ジエステルとしては、例えば、リン酸ジオクチル、リン酸ジプロピル、及びリン酸ジラウリル等が挙げられる。更には、モノ(2-(メタ)アクリロイロキシエチル)アシッドホスフェート等のリン酸化合物、ジアザビスクロウンデセン系触媒、ルイス酸、及び酸無水物等が挙げられる。

【0094】

光重合開始剤としては、ヒドロキシベンゾイル化合物(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾインアルキルエーテル等)、ベンゾイルホルメート化合物(メチルベンゾイルホルメート等)、チオキサントン化合物(イソプロピルチオキサントン等)、ベンゾフェノン化合物(ベンゾフェノン等)、リン酸エステル化合物(1,3,5-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド等)、及びベンジルジメチルケタール等が挙げられる。

【0095】

さらに、本発明の疎水性応力発光材料を塗料に配合することで本発明の応力発光性塗料組成物とすることもできる。

本発明の応力発光性塗料組成物は、他の材料の表面を塗布することができ、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。また本発明の疎水性応力発光材料を含有する本発明の応力発光性塗料組成物は発光輝度が高いため、視認性の高い塗装を行うことができる。

【0096】

塗料組成物として、被膜形成性樹脂を含有する塗料組成物が使用される。塗料組成物には、必要に応じて、溶剤、分散剤、充填剤、増粘剤、レベリング剤、硬化剤、架橋剤、顔料、消泡剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤を含む光安定剤、難燃剤、硬化用触媒、殺菌剤、及び抗菌剤等の塗料用添加剤を含有することができる。

【0097】

塗料組成物に用いる材料としては熱硬化性樹脂、常温硬化性樹脂、紫外線硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂等各種のものをを用いることができ、例えば、アクリル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アミノ樹脂等や、オルガノシリケート、オルガノチタネート等が挙げられる。インキ膜形成材料としては、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル樹脂、及び塩素化プロピレン樹脂等が挙げられる。

。

【 0 0 9 8 】

溶剤としては、脂肪族炭化水素類や、芳香族炭化水素（C 7 ~ 1 0、例えばトルエン、キシレンおよびエチルベンゼン）、エステルまたはエーテルエステル（C 4 ~ 1 0、例えばメトキシブチルアセテート）、エーテル（C 4 ~ 1 0、例えば、テトラヒドロフラン、E Gのモノエチルエーテル、E Gのモノブチルエーテル、P GのモノメチルエーテルおよびD E Gのモノエチルエーテル）、ケトン（C 3 ~ 1 0、例えば、メチルイソブチルケトン、ジ - n - ブチルケトン）、アルコール（C 1 ~ 1 0、例えばメタノール、エタノール、n - および i - プロパノール、n - 、 i - 、 s e c - および t - ブタノール、2 - エチルヘキシルアルコール）、アミド（C 3 ~ 6、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン等）、スルホキシド（C 2 ~ 4、例えばジメチルスルホキシド）、およびこれらの2種以上の混合溶剤や、水又は前述の混合溶媒等が挙げられる。

10

【 0 0 9 9 】

分散剤としては、高分子分散剤であれば、ナフタレンスルホン酸塩〔アルカリ金属（Na および K 等）塩、アンモニウム塩等〕のホルマリン縮合物、ポリスチレンスルホン酸塩（上記に同じ）、ポリアクリル酸塩（上記に同じ）、ポリ（2 ~ 4）カルボン酸（マレイン酸/グリセリン/モノアリルエーテル共重合体等）塩（上記に同じ）、カルボキシメチルセルロース（M n 2 , 0 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0）およびポリビニルアルコール（M n 2 , 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0）等が挙げられる。

低分子分散剤としては、下記のもので挙げられる。

20

（ 1 ）ポリオキシアルキレン型

脂肪族アルコール（C 4 ~ 3 0）、〔アルキル（C 1 ~ 3 0）〕フェノール、脂肪族（C 4 ~ 3 0）アミンおよび脂肪族（C 4 ~ 3 0）アミドのA O（C 2 ~ 4）1 ~ 3 0モル付加物。

脂肪族アルコールとしては、n - 、 i - 、 s e c - および t - ブタノール、オクタノール、ドデカノール等；（アルキル）フェノールとしては、フェノール、メチルフェノールおよびニルフェノール等；脂肪族アミンとしては、ラウリルアミンおよびメチルステアリルアミン等；および脂肪族アミドとしては、ステアリン酸アミド等。

（ 2 ）多価アルコール型

C 4 ~ 3 0の脂肪酸（ラウリン酸、ステアリン酸等）と多価（2 ~ 6またはそれ以上）アルコール（例えばG R、P E、ソルビトールおよびソルビタン）のモノエステル化合物。

30

（ 3 ）カルボン酸塩型

C 4 ~ 3 0の脂肪酸（上記に同じ）のアルカリ金属（上記に同じ）塩。

（ 4 ）硫酸エステル型

C 4 ~ 3 0の脂肪族アルコール（上記に同じ）および脂肪族アルコールのA O（C 2 ~ 4）1 ~ 3 0モル付加物の硫酸エステルアルカリ金属（上記に同じ）塩等。

（ 5 ）スルホン酸塩型

〔アルキル（C 1 ~ 3 0）〕フェノール（上記に同じ）のスルホン酸アルカリ金属（上記に同じ）塩。

（ 6 ）リン酸エステル型

C 4 ~ 3 0の脂肪族アルコール（上記に同じ）および脂肪族アルコールのA O（C 2 ~ 4）1 ~ 3 0モル付加物のモノまたはジリン酸エステルの塩〔アルカリ金属（上記に同じ）塩、4級アンモニウム塩等〕。

40

（ 7 ）1 ~ 3級アミン塩型

C 4 ~ 3 0の脂肪族アミン〔1級（ラウリルアミン等）、2級（ジブチルアミン等）および3級アミン（ジメチルステアリルアミン等）〕塩酸塩、トリエタノールアミンとC 4 ~ 3 0の脂肪酸（上記に同じ）のモノエステルの無機酸（塩酸、硫酸、硝酸およびリン酸等）塩。

（ 8 ）4級アンモニウム塩型

C 4 ~ 3 0の4級アンモニウム（ブチルトリメチルアンモニウム、ジエチルラウリルメチ

50

ルアンモニウム、ジメチルジステアリルアンモニウム等)の無機酸(上記に同じ)塩等。

【0100】

無機分散剤としては、ポリリン酸のアルカリ金属(上記に同じ)塩およびリン酸系分散剤(リン酸、モノアルキルリン酸エステル、及びジアルキルリン酸エステル等)等が挙げられる。

【0101】

充填剤としてはシリカ、アルミナ、ジルコニア、マイカを始めとする酸化物系無機物、炭化珪素、窒化珪素等の非酸化物系無機物の微粉、あるいはアクリル樹脂、フッ素樹脂、等の有機化合物、が挙げられる。また用途によってはアルミニウム、亜鉛、銅等の金属粉末の添加も可能である。さらに充填剤の具体例としては、シリカゾル、ジルコニアゾル、アルミナゾル、チタニアゾル等のゾル；ケイ砂、石英、ノバキュライト、ケイ藻土等のシリカ系物質；合成無定形シリカ；カオリナイト、雲母、滑石、ウオラストナイト、アスベスト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等のケイ酸塩；ガラス粉末、ガラス球、中空ガラス球、ガラスフレーク、泡ガラス球等のガラス体；窒化ホウ素、炭化ホウ素、窒化アルミニウム、炭化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、ホウ化チタン、窒化チタン、炭化チタン等の非酸化物系無機物；炭酸カルシウム；酸化亜鉛、アルミナ、マグネシア、酸化チタン、酸化ベリリウム等の金属酸化物；硫酸バリウム、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、弗化炭素その他無機物；アルミニウム、ブロンズ、鉛、ステンレススチール、亜鉛等の金属粉末；及びカーボンブラック、コークス、黒鉛、熱分解炭素、中空カーボン球等のカーボン体等が挙げられる。

【0102】

増粘剤としてはモンモリロナイト系粘土鉱物、これらの鉱物を含むベントナイト、コロイド状アルミナ等の無機充填剤系増粘剤、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヘキシルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース系増粘剤、ウレタン樹脂系増粘剤、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルベンジルエーテル共重合体等のポリビニル系増粘剤、ポリエーテルジアルキルエステル、ポリエーテルジアルキルエーテル、ポリエーテルエポキシ変性物等ポリエーテル樹脂系増粘剤、ウレタン変性ポリエーテル系等の会合型増粘剤増粘剤、ポリエーテルポリオール系ウレタン樹脂系等の特殊高分子非イオン型増粘剤、ノニオン系等の界面活性剤系増粘剤、カゼイン、カゼイン酸ソーダ、カゼイン酸アンモニウム等のタンパク質系増粘剤、及びアルギン酸ソーダ等アクリル酸系増粘剤等が挙げられる。

【0103】

レベリング剤としてはPEG型非イオン界面活性剤(ノニルフェノールEO1~40モル付加物、ステアリン酸EO1~40モル付加物等)、多価アルコール型非イオン界面活性剤(ソルビタンパルミチン酸モノエステル、ソルビタンステアリン酸モノエステル、ソルビタンステアリン酸トリエステル等)、フッ素含有界面活性剤(パーフルオロアルキルEO1~50モル付加物、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルベタイン等)、及び変性シリコンオイル[ポリエーテル変性シリコンオイル、(メタ)アクリレート変性シリコンオイル等]等が挙げられる。

【0104】

硬化剤としては、ポリオール類の硬化剤としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ポリイソシアネート化合物のヌレート体、ビュレット体、ポリイソシアネート化合物とエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパンのようなポリオールとの付加体、ブロック化したポリイソシアネート硬化剤等の単体または二種以上の混合物や、これらのポリオール付加物や、これらの共重合体やブロック重合体等のような常温での硬化が可能なイソシアネート類が挙げられる。エポキシ樹脂類の硬化剤としては、酸無水物、フェノール樹脂、ポリアミド樹

10

20

30

40

50

脂、アミン付加物、尿素樹脂、メラミン樹脂、及びイソシアネート類等が挙げられる。

【0105】

架橋剤としては、メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリイソシアネート化合物、ブロックポリイソシアネート化合物、エポキシ化合物又は樹脂、カルボキシル基含有化合物又は樹脂、酸無水物、アルコキシシラン基含有化合物又は樹脂の他、ヘキサメトキシメチル化メラミン、N, N, N', N' - テトラヒドロキシメチルサクシナミド、テトラメトキシメチル化尿素、2, 4, 6 - テトラヒドロキシメチル化フェノール等のヒドロキシメチル基、及びメトキシメチル基、又はエトキシメチル基等を有する化合物が挙げられる。

【0106】

顔料としては前述したもの以外に、五酸化バナジウム、バナジン酸カルシウム、バナジン酸マグネシウム及びメタバナジン酸アンモニウム等のバナジウム化合物；リン酸マグネシウム、リン酸マグネシウム・アンモニウム共析物、リン酸一水素マグネシウム、リン酸二水素マグネシウム、リン酸マグネシウム・カルシウム共析物、リン酸マグネシウム・コバルト共析物、リン酸マグネシウム・ニッケル共析物、亜リン酸マグネシウム、亜リン酸マグネシウム・カルシウム共析物、トリポリリン酸二水素アルミニウム、トリポリリン酸マグネシウム、トリポリリン酸二水素アルミニウムの酸化マグネシウム処理物、トリポリリン酸二水素亜鉛の酸化マグネシウム処理物等のリン酸金属塩のマグネシウム含有化合物による処理物、さらに、シリカ変性リン酸マグネシウム等のようなリン酸マグネシウムのシリカ変性化合物等のリン酸塩系防錆顔料；リン酸亜鉛等の亜鉛成分を含有した防錆顔料、マグネシウム処理トリポリリン酸二水素アルミニウム、カルシウム処理リン酸カルシウム等の亜鉛フリー防錆顔料；オルト珪酸カルシウム成分又はメタ珪酸カルシウム成分を含む複合珪酸カルシウム等のケイ酸カルシウム；カルシウムイオン交換シリカ、マグネシウムイオン交換シリカ等の金属イオン交換シリカ；及び六価クロムや鉛等を含む防錆顔料等が挙げられる。

【0107】

消泡剤としては、例えばシリコーン油、ジメチルポリシロキサン、有機変性ポリシロキサン、フッ素変性ポリシロキサン等のシリコーン系消泡剤、ミネラルオイル系消泡剤、非シリコーン・ポリマー系消泡剤、有機変性フッ素化合物、及びポリオキシアルキレン化合物から選択される少なくとも1種を含む消泡剤、並びに炭素数18以上の脂肪族アルコールよりなる消泡剤等が挙げられる。

【0108】

酸化防止剤、紫外線吸収剤を含む光安定剤、難燃剤、硬化用触媒、殺菌剤、及び抗菌剤等については前述のものが挙げられる。

【実施例】

【0109】

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。

【0110】

実施例1

シランカップリング剤として、3, 3, 3 - トリフルオロプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製、KBM-7103）を、エタノール（試薬1級）と重量比1：1で混合することにより希釈液を得た。

次に、応力発光材料として、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ で表される希土類賦活アルミン酸ストロンチウム（堺化学工業株式会社製）3.5kgをヘンシェルミキサーに投入し、回転数500rpmで撹拌した。上記希釈液17.5g（応力発光材料100重量部に対して、シランカップリング剤の重量が0.5重量部）を、2分間かけて滴下し、その後5分間さらに撹拌させた。

その後、ヘンシェルミキサーから、被覆された応力発光材料の粉体を取り出し、110の雰囲気設定した乾燥機（ヤマト科学株式会社製DKN601）中で15時間保持することにより、応力発光材料の表面がシランカップリング剤で被覆された疎水性応力発光材

10

20

30

40

50

料を得た。

【 0 1 1 1 】

実施例 1 で得た疎水性応力発光材料の疎水化度を以下の手順で測定した。

疎水性応力発光材料の試料 0 . 5 g に、イオン交換水 5 0 m l を加え、マグネチックスターラーを用いて攪拌し、攪拌をしたままピュレットよりメタノールを滴下させ、試料の全量がイオン交換水に懸濁されたときに浮遊量が 0 % になったと判断し、そのときのメタノールの滴下量を読み取り、上記 (式 1) により疎水化度を測定した。

測定した疎水化度は 3 3 % であった。

【 0 1 1 2 】

実施例 2

シランカップリング剤を、フェニルトリメトキシシラン (信越化学工業株式会社製、K B M - 1 0 3) に変更した他は実施例 1 と同様にして疎水性応力発光材料を得た。

実施例 1 と同様にして測定した疎水化度は 4 2 % であった。

【 0 1 1 3 】

実施例 3

シランカップリング剤を、ヘキシルトリメトキシシラン (信越化学工業株式会社製、K B M - 3 0 6 3) に変更した他は実施例 1 と同様にして疎水性応力発光材料を得た。

実施例 1 と同様にして測定した疎水化度は 6 5 % であった。

【 0 1 1 4 】

実施例 4

シランカップリング剤を、デシルトリメトキシシラン (信越化学工業株式会社製、K B M - 3 1 0 3) に変更した他は実施例 1 と同様にして疎水性応力発光材料を得た。

実施例 1 と同様にして測定した疎水化度は 7 6 % であった。

【 0 1 1 5 】

実施例 5

シランカップリング剤を、N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業株式会社製、K B M - 5 7 3) に変更した他は実施例 1 と同様にして疎水性応力発光材料を得た。

実施例 1 と同様にして測定した疎水化度は 2 9 % であった。

【 0 1 1 6 】

比較例 1

シランカップリング剤での被覆処理を行っていない希土類賦活アルミン酸ストロンチウムの疎水化度を実施例 1 と同様にして測定したところ疎水化度は 0 % であった。

【 0 1 1 7 】

(耐湿試験前後での応力発光能及び結晶構造の変化の評価)

実施例 1、2 で得られた疎水性応力発光材料及び比較例 1 で準備した応力発光材料 (以下、疎水性応力発光材料及び応力発光材料をまとめて単に応力発光材料と呼ぶ) の試料について、耐湿試験を行い、耐湿試験前後での応力発光能及び結晶構造の変化を評価した。

【 0 1 1 8 】

(耐湿試験)

耐湿試験では、実施例 1、2 で得られた応力発光材料をペトリシャーレに入れて 8 5 、湿度 8 5 % R H の恒温恒湿槽に 1 0 0 8 時間保管した。また、比較例 1 で準備した応力発光材料は 8 5 、湿度 8 5 % R H の恒温恒湿槽に 7 0 時間保管した。

【 0 1 1 9 】

(応力発光能の評価)

各試料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、応力発光材料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手で混ぜ合わせ、4 0 にて硬化させた。硬化させてできた円形ペレットを卓上形精密万能試験機 (島津製作所製、A G S - X) によって 1 0 0 0 N の荷重をかけ、その際の発光を光電子増倍管モジュール (浜松ホトニクス製、H 7 8 2 7 - 0 1 1) によ

10

20

30

40

50

り検出した。

応力発光能の評価を、耐湿試験前の試料及び耐湿試験後の試料についてそれぞれ行い、耐湿試験後の応力発光能を、耐湿試験前の試料の応力発光能を100%とした場合の相対値で評価した。

比較例1の試料では、70時間耐湿試験後の試料の応力発光能が0%となっており、70時間の耐湿試験で応力発光能が失われていた。

これに対し、実施例1及び2の試料では、1008時間の耐湿試験後の試料の応力発光能は、実施例1において88%、実施例2において84%であった。

すなわち、実施例1、2で得られた疎水性応力発光材料は、1008時間の耐湿試験後も応力発光能が維持されていた。

【0120】

(結晶構造の確認試験)

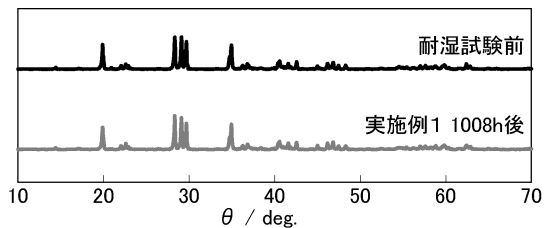
実施例1、2及び比較例1における耐湿試験前の試料及び耐湿試験後の試料について、結晶構造解析(株式会社リガク製、RINT-TTII)を行った。

図1、2及び3は、実施例1、2、比較例1における応力発光材料の耐湿試験前後の結晶構造解析の結果をそれぞれ示すXRDプロファイルである。

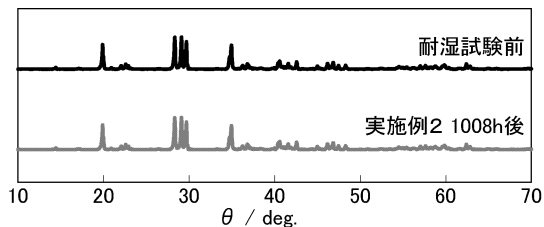
図1、2に示すXRDプロファイルからは、耐湿試験前後で結晶構造が殆ど変化していないことが分かる。すなわち、実施例1及び2の疎水性応力発光材料は耐水性に優れており、水分により結晶構造が変化しないといえる。実施例1及び2の疎水性応力発光材料は耐湿試験前後で結晶構造が変化しないことに起因して、耐湿試験後も応力発光能が維持されていると考えられる。

一方、図3に示すXRDプロファイルからは、耐湿試験前後で結晶構造が変化していることが分かる。比較例1の応力発光材料では耐湿試験後に結晶構造が変化することに起因して、耐湿試験後に応力発光能が失われるものと考えられる。

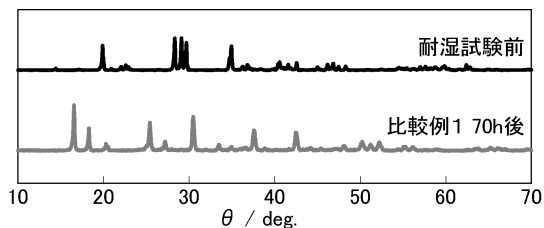
【図1】



【図2】



【図3】



10

20

フロントページの続き

(72)発明者 東條 知則
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

審査官 古妻 泰一

(56)参考文献 特開2011-094041(JP,A)
特開2006-078333(JP,A)
特開2004-137351(JP,A)
特開2012-079883(JP,A)
特開2012-077182(JP,A)
宮下幸雄, 光機能を利用した応力拡大係数の直接評価, 科学研究費補助金研究成果報告書, 日本
, 2009年 5月29日, 3. 研究の方法, URL, <https://kaken.nii.ac.jp/en/file/KAKENHI-PROJECT-19760081/19760081seika.pdf#search=%27%E6%A7%98%E5%BC%8F+C19+%E7%A7%91%E5%AD%A6%E7%A0%94%E7%A9%B6%E8%B2%BB%E8%A3%9C%E5%8A%A9%E9%87%91%E7%A0%94%E7%A9%B6%E6%88%90%E6%9E%9C%E5%A0%B1%E5%91%8A%E6%9B%B8+%E5%85>

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)
C 0 9 K 1 1 / 0 8
C 0 9 D 5 / 2 2
C 0 9 D 7 / 1 2
C 0 9 D 2 0 1 / 0 0
C 0 9 K 1 1 / 6 4