

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3789193号

(P3789193)

(45) 発行日 平成18年6月21日(2006.6.21)

(24) 登録日 平成18年4月7日(2006.4.7)

(51) Int. Cl. F I
C09K 11/08 (2006.01) C O 9 K 11/08 D
C09K 11/71 (2006.01) C O 9 K 11/71 C Q F

請求項の数 1 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平9-81114	(73) 特許権者	390031808
(22) 出願日	平成9年3月31日(1997.3.31)		根本特殊化学株式会社
(65) 公開番号	特開平10-273654		東京都杉並区上荻1丁目15番1号 丸三ビル内
(43) 公開日	平成10年10月13日(1998.10.13)	(74) 代理人	100118315
審査請求日	平成16年3月31日(2004.3.31)		弁理士 黒田 博道
		(74) 代理人	100083769
			弁理士 北村 仁
		(74) 代理人	100088742
			弁理士 竹山 宏明
		(72) 発明者	青木 康充
			東京都杉並区上荻1-15-1丸三ビル
			根本特殊化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐水性を有する蓄光性蛍光体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸化物としてアルミナを用い、更にアルカリ土類金属としてカルシウム、ストロンチウム、バリウムの1または複数を含んだアルカリ土類金属酸化物に希土類酸化物中のLa, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luの1または複数から選択された希土類元素をドーピングさせてなる蓄光性蛍光体を、中性からアルカリ性を呈するリン酸塩と乾式で混合後、加熱処理することを特徴とする耐水性を有する蓄光性蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は耐水性を有する蓄光性蛍光体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来から用いられていたZnS:Cu等に変わる蛍光体として、アルカリ土類酸化物に希土類元素をドーピングさせた蓄光性蛍光体が、既に同一出願人によって提供されている。ただこのような蓄光性蛍光体は、耐水性に乏しく、吸湿あるいは吸水等によって蛍光特性の低下を来していた。

【0003】

具体的には、このような蓄光性蛍光体が水に触れると、アルカリ土類酸化物が水と反応

して水和物となり、同時にアルカリ性を示すイオンが放出されることとなる。このような反応によって、蓄光性蛍光体の蛍光特性が低下することとなっていた。そこで従来からも、このような蓄光性蛍光体の耐水性を向上させる工夫がなされてきた。

【0004】

従来から、蓄光性蛍光体の耐水性を向上させる方法としては、粒子表面にS i等の無機物質を付着する方法、または樹脂のようなもので蓄光性蛍光体表面を被覆させる方法等が提案されたものの、いずれの場合もコストがかかる割にはその効果が満足できるものとはなっていなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

そこで発明者は、アルカリ土類酸化物に希土類元素をドーブした蓄光性蛍光体のうち、アルカリ土類金属表面をリン酸塩と反応させ、その表面を水に対して不溶性あるいは難溶性にすることで、安価かつ確実に耐水性を向上させる耐水性を有する蓄光性蛍光体の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

前述した目的を達成するために、本発明のうちで請求項1記載の発明は、アルカリ土類金属酸化物に希土類酸化物をドーブさせてなる蓄光性蛍光体を、中性からアルカリ性を呈するリン酸塩と乾式で混合後、加熱処理することを特徴とする。

【0007】

ここで、「アルカリ土類金属酸化物」とは、種々のものを選択することができるが、請求項1記載のように、酸化物としてアルミナを用い、更にアルカリ土類金属としてカルシウム、ストロンチウム、バリウムの1または複数を含んだものとすることができる。このようなアルカリ土類金属酸化物を用いると、輝度の点で優れていることが確認されている。

【0008】

また、「希土類元素」も、種々のものを選択することができるが、請求項1記載のように、ランタノイド系、すなわちL a, C e, P r, N d, P m, S m, E u, G d, T b, D y, H o, E r, T m, Y b, L uの1または複数から選択することができる。このようなランタノイド系の希土類元素を用いると、輝度の点で優れていることが確認されている。

【0010】

本発明で使用し得るリン酸塩としてリン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸二水素ナトリウム二水和物、リン酸水素アンモニウムナトリウム四水和物、ヘキサメタリン酸ナトリウム等があげられるが、これらの塩類以外ではカリウム塩等も使用することができる。以下に、製造方法を更に詳しく説明する。

【0011】

請求項1記載の発明については、下記の通りである。蓄光性蛍光体に対してリン酸塩、例えばリン酸水素二アンモニウムを1～100重量%、好ましくは5～30重量%用意し、蓄光性蛍光体とリン酸水素アンモニウムとをポリ袋中または混合機中で15～60分程度かけてよく混合する。次いで、蓄光性蛍光体とリン酸水素二アンモニウムとの混合物をホーオートレイ等の耐熱性容器に移し替える。

【0012】

その後、あらかじめ設定温度に加熱してある乾燥機中で150℃～300℃の温度、好ましくは200℃～250℃の温度で0.5hr～3hr好ましくは、1.5hr～2hr加熱する。加熱後、乾燥機から取り出して、室温中で室温に達するまで放冷する。次いで、所定のフルイをかけて製品とするが、好ましくは純水において余剰の不純物を落とした後、乾燥篩別を行って製品とする。

【0016】

これらの方法で製造された蓄光性蛍光体は、非常に良好な耐水性を示すものである。

10

20

30

40

50

【0017】

【実施例】

以下本発明の実施例を説明する。ここでは、前述した具体的製造方法各々について、検証してみることにする。

(実施例1)

まず最初は、前述した具体的製造方法各々について、リン酸塩の量を変化させて実験した。

【0018】

具体的には下記の通りである。

(実施例1-1)

蓄光性蛍光体としての $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy に対してリン酸塩としてのリン酸水素二アンモニウムを、0.5~100重量%添加したものを用意し、これらを混合機、例えばボールミルで30分間かけてよく混合する。

【0019】

次いで、蓄光性蛍光体とリン酸水素二アンモニウムとの混合物をホーロートレイ等の耐熱性容器に移し替える。その後、あらかじめ200℃にしてある乾燥機中で1.5時間加熱する。次いで、乾燥機から取り出して、室温に達するまで放冷する。その後、純水において余剰の不純物を落とした後、乾燥させ、200メッシュスルーのものを試料とした。

(比較例1-2)

蓄光性蛍光体としての $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy に対してリン酸塩としてのリン酸水素二アンモニウムを0.5~100重量%、添加し、混合機、例えばボールミルで30分間かけてよく混合する。

【0020】

次いで、蓄光性蛍光体とリン酸水素二アンモニウムとの混合物に純水を加えてスラリー状とする。ここで加える純水の量は、蓄光性蛍光体とリン酸塩との比によって異なるものの、スラリー状となるのに十分な量を加えるものである。その後、あらかじめ200℃にしてある乾燥機中で1.5時間加熱する。次いで、乾燥機から取り出して、室温に達するまで放冷する。

【0021】

その後、純水において余剰の不純物を落とした後、乾燥させ、200メッシュスルーのものを試料とした。

(比較例1-3)

リン酸塩としてのリン酸水素二アンモニウムを純水の重量に対して1~100%加え、よく攪拌する。

【0022】

次に、蓄光性蛍光体としての $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy を上記溶液に対して20重量%加え攪拌し脱水濾過する。その後、あらかじめ200℃にしてある乾燥機中で1.5時間加熱する。次いで、乾燥機から取り出して、室温に達するまで放冷する。その後、純水において余剰の不純物を落とした後、乾燥させ、200メッシュスルーのものを試料とした。上記実施例1-1、比較例1-2~1-3までの製造方法によって得られた耐水性を有する蓄光性蛍光体1gを、10mlの純水に常温で3時間浸漬させた後のPHを測定した。

【0023】

測定結果を表1に示す。

【0024】

【表1】

10

20

30

40

	1-1	1-2	1-3
未処理	10以上	10以上	10以上
0.5%	10以上	10以上	--
1%	9.5	9.2	10以上
5%	6.4	6.2	9.5
10%	6.4	6.4	8.5
20%	--	--	6.4
30%	6.6	6.7	6.4
50%	6.7	6.8	7.8
100%	6.5	6.8	9.5

10

【0025】

ここでPHが10以上となっているものは、蓄光性蛍光体を構成するアルカリ土類酸化物が水と反応して水和物となり、同時にアルカリ性を示すSrイオンが放出されているものである。このような反応によって、蓄光性蛍光体の蛍光特性が低下することが予想される。一方、純水のPHが6.5～7程度なので、このような純水のPHの範囲内に収まっている値のものは、アルカリ土類金属と水との反応がないことの証左であり、したがって輝度特性の低下もあり得ないものと思われる。

20

【0026】

このような原因としては、リン酸水素二アンモニウムがアンモニアとリンに分解され、その内のリンがアルカリ土類金属と反応してアルカリ土類金属に不溶性を付加し、水と反応しないようになったものと思われる。なおここでは、リン酸水素二アンモニウムが100%までの場合を示した。ただ、実験によると100%以上でも効果が見られることは確認したものの、経済性、作業性を考慮して、100%以上の物は例示を省略した。

(実施例2)

次に、前記実施例1-1、比較例1-2～1-3までの製造方法によって得られた耐水性を有する蓄光性蛍光体の内、実施例1-1：リン酸水素二アンモニウム10%、比較例1-2：リン酸水素二アンモニウム5%、比較例1-3：リン酸水素二アンモニウム20%のものを選択し、それぞれ加熱時間を1.5時間とし、加熱温度を100℃～300℃の範囲で変更して耐水性を有する蓄光性蛍光体を得た。このようにして得られた耐水性を有する蓄光性蛍光体1gを、10mlの純水に常温で3時間浸漬させた後のPHを測定した。

30

【0027】

測定結果を表2に示す。

【0028】

【表2】

	1-1	1-2	1-3
未処理	10以上	10以上	10以上
100℃	10以上	10以上	10以上
150℃	9.5	9.0	9.2
200℃	6.4	6.2	6.4
250℃	6.5	6.3	6.4
300℃	7.0	7.5	7.2

40

【0029】

50

この測定結果では、150℃までの加熱温度では、純水のPHが高くなっている。このことは、150℃までの加熱温度では耐水性が付与されず、蓄光性蛍光体を構成するアルカリ土類酸化物が水と反応して水和物となり、同時にアルカリ性を示すSrイオンが放出されていることの証左である。一方、200℃以上の加熱温度では、純水のPHが低いままである。このことは、200℃以上の加熱温度では耐水性が付与され、蓄光性蛍光体を構成するアルカリ土類酸化物と水との反応がないことの証左である。

【0030】

なお、160℃程度の加熱温度であっても、PHが若干高くなるものの、未処理品に比べると依然低い状態となっている。このことは、リン酸水素二アンモニウムの分解温度が155℃であることから、この155℃以上の温度に加熱すると、リン酸水素二アンモニウムがアンモニアとリンに分解され、その内のリンがアルカリ土類金属と反応して不溶性となることと考えられる。

【0031】

なおここで、300℃以上の温度であってもPHを低下させることは可能だが、輝度劣化を引き起こす可能性があり、更には特別な焼却炉が必要となることから、生産性において望ましいことではない。ただ、実験の結果、短時間での処理に関しては、何ら問題なくPH低下を図ることができた。

(実施例3)

前記実施例1-1、比較例1-2～1-3までの製造方法によって得られた耐水性を有する蓄光性蛍光体の内、実施例1-1：リン酸水素二アンモニウム10%、比較例1-2：リン酸水素二アンモニウム5%、比較例1-3：リン酸水素二アンモニウム20%のものを選択し、それぞれ加熱温度を200℃とし、加熱時間を0.1～5時間の範囲で変更して耐水性を有する蓄光性蛍光体を得た。このようにして得られた耐水性を有する蓄光性蛍光体1gを、10mlの純水に常温で3時間浸漬させた後のPHを測定した。

【0032】

測定結果を表3に示す。

【0033】

【表3】

	1-1	1-2	1-3
未処理	10以上	10以上	10以上
0.1 hr	10以上	10以上	10以上
0.5 hr	9.5	9.0	8.5
1 hr	7.8	7.6	7.2
1.5 hr	6.4	6.3	6.4
2 hr	6.4	6.5	6.5
2.5 hr	6.5	6.5	6.2
5 hr	8.2	8.5	8.6

【0034】

この表から、加熱温度を200℃とした場合、1時間～5時間の加熱、望ましくは1.5～2.5時間の加熱をすると、PHを低いままに維持できることがわかる。すなわち上記した時間程度加熱すれば、耐水性が付与され、蓄光性蛍光体を構成するアルカリ土類酸化物と水との反応がないことの証左である。

(実施例4)

前記実施例1-1、比較例1-2～1-3までの製造方法によって得られた耐水性を有する蓄光性蛍光体の内、実施例1-1：リン酸水素二アンモニウム5%、比較例1-2：リン酸水素二アンモニウム5%、比較例1-3：リン酸水素二アンモニウム20%のものを選択し、それぞれ加熱温度を200℃とし、加熱時間を1.5時間として、耐水性

を有する蓄光性蛍光体を得た。このようにして得られた耐水性を有する蓄光性蛍光体 1 g を、10 ml の純水に常温で 24～500 時間浸漬させた後の PH を測定した。またこの時、同時に未処理品、塩ビ樹脂コート品、ESI 処理 3 % 品についても測定を行った。

【0035】

測定結果を表 4 に示す。

【0036】

【表 4】

	24 hr	48 hr	100 hr	200 hr	500 hr
未処理品	10 以上	10 以上	10 以上	10 以上	10 以上
塩ビ樹脂コート	9.0	9.5	10 以上	10 以上	10 以上
ESI 処理 3 %	7.8	7.8	8.5	9.0	9.5
1-1	6.2	6.2	6.4	6.4	6.4
1-2	6.4	6.4	6.4	6.4	6.6
1-3	6.2	6.4	6.4	6.4	6.5

10

【0037】

この表から、未処理品は耐水性がなく、塩ビ樹脂コート品も耐水性に劣っていることがわかった。更に、ESI 処理 3 % 品は、浸漬時間が長くなるにつれて、PH が高くなっていくことがわかった。一方、本願発明では、耐水時間が長くなっても、PH が純水の PH とほとんど変わらないことがわかった。更に、前記実験によって得られた耐水性を有する蓄光性蛍光体の内で、1 g を、10 ml の純水に常温で 500 時間浸漬させた後に取り出したものを用いて、5～300 分経過後の輝度の測定を行った。

20

【0038】

ここで輝度の測定にあたって、純粋中に浸漬させた蓄光性蛍光体は、いったん純水中から取り出し、自然乾燥させた後に測定するものである。また輝度の測定は、400 ルックスの光源で蓄光性蛍光体を 20 分間照射した後の輝度を、輝度計（株式会社トプコン製、BM-5）を用いて測定したものである。測定結果を表 5 に示す。

【0039】

【表 5】

	(%)				
	5 分	30 分	60 分	120 分	300 分
耐水前	100	100	100	100	100
未処理品	25	26	20	18	15
塩ビ樹脂コート	35	33	28	25	23
ESI 処理 3 %	68	69	67	65	63
1-1	99	102	101	99	100
1-2	97	95	95	93	93
1-3	98	99	96	94	95

40

【0040】

この表では、浸水させていない蓄光性蛍光体の輝度を 100 とし、その輝度との比較で表示した。本願発明に係わる製造方法で製造した耐水性を有する蓄光性蛍光体は、未処理品、塩ビ樹脂コート品、ESI 処理 3 % 品に比べて、著しく高い輝度を示していることがわかった。

（実施例 5）

次に、前述した実施例 4 で用いた耐水性を有する蓄光性蛍光体 1 g を、40℃の純水 1

50

00ml中に24時間浸漬させた後のPHを測定した。

【0041】

測定結果を表6に示す。

【0042】

【表6】

	24hr後
未処理品	10以上
塩ビ樹脂コート	10以上
E S I 処理3%	9.5
1-1	6.4
1-2	6.8
1-3	6.5

10

【0043】

この表から、40℃の純水100ml中に24時間浸漬させると、10mlの純水に常温で500時間浸漬させた場合とほぼ同様のPHとなることがわかった。更に、前記実験によって得られた耐水性を有する蓄光性蛍光体を用いて、5～300分経過後の輝度の測定を行った。

20

【0044】

ここで輝度の測定にあたって、純粋中に浸漬させた蓄光性蛍光体は、いったん純水中から取り出し、自然乾燥させた後に測定するものである。また輝度の測定は、400ルクスの光源で蓄光性蛍光体を20分間照射した後の輝度を、輝度計（株式会社トプコン製、BM-5）を用いて測定したものである。測定結果を表7に示す。

【0045】

【表7】

	(%)				
	5分	30分	60分	120分	300分
耐水前	100	100	100	100	100
未処理品	20	21	19	16	14
塩ビ樹脂コート	42	45	43	46	47
E S I 処理3%	61	62	60	59	57
1-1	97	98	98	99	100
1-2	93	92	91	91	90
1-3	95	94	93	93	92

30

【0046】

この表では、浸水させていない蓄光性蛍光体の輝度を100とし、その輝度との比較で表示した。本願発明に係わる製造方法で製造した耐水性を有する蓄光性蛍光体は、未処理品、塩ビ樹脂コート品、E S I 処理3%品に比べて、著しく高い輝度を示していることがわかった。

【0047】

更に、PHが低い方が輝度が高くなることもわかった。またその原因が、リン酸水素二アンモニウムがアンモニアとリンに分解され、その内のリンがアルカリ土類金属と反応して不溶性となるため、その後水に反応しないことの証左となっている。

（実施例6）

40

50

以上の実験は、リン酸塩としてリン酸水素二アンモニウムを用いた場合を例として説明した。

【0048】

次に、リン酸塩として、リン酸二水素アンモニウム、リン酸二水素ナトリウム二水和物、リン酸水素アンモニウムナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウムを用いた場合について説明する。蓄光性蛍光体としての $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ に対して、各リン酸塩を、5重量%添加したものを用意し、これらを混合機中で30分間かけてよく混合する。

【0049】

次いで、蓄光性蛍光体と各リン酸塩との混合物をホーロートレイ等の耐熱性容器に移し替える。その後、あらかじめ200℃に加熱した乾燥機中で1.5hr加熱する。加熱後、乾燥機から取り出して、室温中で室温に達するまで放冷する。次いで、純水において余剰の不純物を落とした後、乾燥させ、200メッシュスルーのものを試料とした。このようにして得られた耐水性を有する蓄光性蛍光体1gを、40℃の純水100ml中に24時間浸漬させた後のPHを測定した。

【0050】

測定結果を表8に示す。

【0051】

【表8】

	24 hr 後
未処理品	10以上
塩ビ樹脂コート	10以上
E S I 処理3%	9.5
リン酸二水素アンモニウム	6.8
リン酸二水素ナトリウム2水和物	7.5
リン酸水素アンモニウムナトリウム	8.3
ヘキサメタリン酸ナトリウム	9.2

【0052】

ここでは、リン酸二水素アンモニウム、リン酸二水素ナトリウム二水和物、リン酸水素アンモニウムナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウムの順に、PHが高くなっていることがわかる。ただ各試料は、いずれも未処理品、塩ビ樹脂コート品、E S I 処理3%品に比べるとPHが低くなっていることがわかる。次に、前記実験によって得られた耐水性を有する蓄光性蛍光体を用いて、5～300分経過後の輝度の測定を行った。

【0053】

ここで輝度の測定にあたって、純粋中に浸漬させた蓄光性蛍光体は、いったん純水中から取り出し、自然乾燥させた後に測定するものである。また輝度の測定は、400ルクスの光源で蓄光性蛍光体を20分間照射した後の輝度を、輝度計（株式会社トプコン製、BM-5）を用いて測定したものである。測定結果を表9に示す。

【0054】

【表9】

(%)

	5分	30分	60分	120分	300分
耐水前	100	100	100	100	100
未処理品	20	21	19	16	14
塩ビ樹脂コート	42	45	43	46	47
E S I 処理3%	61	62	60	59	57
リン酸二水素アンモニウム	95	92	90	90	87
リン酸二水素ナトリウム2水和物	90	87	87	85	84
リン酸水素アンモニウムナトリウム	85	85	83	82	80
ヘキサメチリン酸ナトリウム	76	75	76	74	74

10

【0055】

この表では、浸水させていない蓄光性蛍光体の輝度を100とし、その輝度との比較で表示した。本願発明に係わる製造方法で製造した耐水性を有する蓄光性蛍光体は、未処理品、塩ビ樹脂コート品、E S I 処理3%品に比べて、高い輝度を示していることがわかった。

【0056】

更に、この輝度は、PHが純水のPHに近い方が大きいことも理解できる。このことから、各リン酸塩が、アンモニアとリンに分解される際に、その内のリンがアルカリ土類金属と反応して不溶性あるいは難溶性となり、水との間の反応がないかあるいは極めて少ないことに起因するものと考えられる。したがって、PHが純水に近いことがアルカリ土類金属に不溶性を付加したことの証左となっている。

20

(実施例7)

次に、蓄光性蛍光体として、 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Nd}$ を用いた場合の例について説明する。

(実施例7-1)

蓄光性蛍光体としての $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Nd}$ に対してリン酸塩としてのリン酸水素二アンモニウムを、5重量%添加したものを用意し、これらを混合機中で30分間かけてよく混合する。

30

【0057】

次いで、蓄光性蛍光体とリン酸水素二アンモニウムとの混合物をホーロートレイ等の耐熱性容器に移し替える。その後、あらかじめ200℃に加熱した乾燥機中で1.5時間加熱する。加熱後、乾燥機から取り出して、室温中で室温に達するまで放冷する。次いで、純水において余剰の不純物を落とした後、乾燥させ、200メッシュスルーのものを試料とした。

(比較例7-2)

蓄光性蛍光体としての $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Nd}$ に対してリン酸塩としてのリン酸水素二アンモニウムを5重量%、添加し、混合機中で30分間かけてよく混合する。

40

【0058】

次いで、蓄光性蛍光体とリン酸水素二アンモニウムとの混合物に純水を加えてスラリー状とする。その後、乾燥機中で200℃の温度で1.5時間加熱する。加熱後、室温中で室温に達するまで放冷する。次いで、純水において余剰の不純物を落とした後、乾燥させ、200メッシュスルーのものを試料とした。

(比較例7-3)

リン酸塩としてのリン酸水素二アンモニウムを純水の重量に対して20%加え、よく攪拌する。

【0059】

次に、蓄光性蛍光体としての $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Nd}$ を上記溶液に対して20重量%

50

加え攪拌し脱水濾過する。その後、乾燥機中で200℃の温度で1.5時間加熱する。加熱後、室温中で室温に達するまで放冷する。次いで、純水において余剰の不純物を落とした後、乾燥させ、200メッシュスルーのものを試料とした。上記実施例7-1、比較例7-2～7-3までの製造方法によって得られた耐水性を有する蓄光性蛍光体1gを、10mlの純水に常温で3時間浸漬させた後のPHを測定した。

【0060】

測定結果を表10に示す。

【0061】

【表10】

	24 hr
未処理品	10以上
7-1	8.0
7-2	8.7
7-3	8.3

10

【0062】

この表から、純水のPHに対して、浸漬後のPHが高くなっていることはわかるものの、未処理品に比べるとはるかに純水のPHに近い値となっている。次に、前記実験によって得られた耐水性を有する蓄光性蛍光体を用いて、5～300分経過後の輝度の測定を行った。

20

【0063】

ここで輝度の測定にあたって、純粋中に浸漬させた蓄光性蛍光体は、いったん純水中から取り出し、自然乾燥させた後に測定するものである。また輝度の測定は、400ルクスの光源で蓄光性蛍光体を20分間照射した後の輝度を、輝度計（株式会社トプコン製、BM-5）を用いて測定したものである。測定結果を表11に示す。

【0064】

【表11】

	5分	30分	60分	120分	300分
耐水前	100	100	100	100	100
未処理品	20	21	19	16	14
7-1	91	90	92	91	91
7-2	82	82	81	80	79
7-3	88	87	86	84	84

30

【0065】

この表では、浸水させていない蓄光性蛍光体の輝度を100とし、その輝度との比較で表示した。本願発明に係わる製造方法で製造した耐水性を有する蓄光性蛍光体は、未処理品に比べて、高い輝度を示していることがわかった。更に、この輝度は、PHが純水に近い方が大きいことも理解できる。このことから、各リン酸水素二アンモニウムが、アンモニアとリンに分解される際に、その内のリンがアルカリ土類金属と反応して難溶性を付与することに起因するものと考えられる。

40

【0066】

したがって、PHが純水に近いことがアルカリ土類金属に不溶性を付加したことの証左となっている。なお以上の説明において、蓄光性蛍光体として、「アルカリ土類金属酸化物」のうちで、カルシウム及びストロンチウムを用いたものを例として示したが、バリウムを用いてもあるいはカルシウム、ストロンチウム、バリウムを2種以上混合して用いて

50

も、前述したと同様な傾向の効果が見られた。

【0067】

更に、「希土類元素」として、EuとDyとを加えた場合、EuとNdとを加えた場合を例として示したが、La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luの1または複数から選択して使用した場合であっても、前述したと同様な傾向の効果が見られた。

【0068】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明は、アルカリ土類酸化物に希土類元素をドーブした蓄光性蛍光体のうち、アルカリ土類金属表面をリン酸塩と反応させ、その表面を水に対して不溶性あるいは難溶性にすることで、安価かつ確実に耐水性を向上させる耐水性を有する蓄光性蛍光体の製造方法を提供するものである。

フロントページの続き

- (72)発明者 平田 米一
東京都杉並区上荻1-15-1丸三ビル 根本特殊化学株式会社内
(72)発明者 笠井 秀彦
東京都杉並区上荻1-15-1丸三ビル 根本特殊化学株式会社内

審査官 井上 千弥子

- (56)参考文献 特開平07-292282 (JP, A)
特開平01-315485 (JP, A)
特開平08-319483 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09K11/00-11/89