



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I675904 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：104125106

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 03 日

(51)Int. Cl.：

*C09K11/77 (2006.01)**C09K11/64 (2006.01)**C09K11/02 (2006.01)**H01L31/04 (2014.01)**A01G9/14 (2006.01)*

(30)優先權：2014/08/04

歐洲專利局

14306234.7

2015/02/06

歐洲專利局

15305178.4

(71)申請人：法商羅地亞經營管理公司(法國) RHODIA OPERATIONS (FR)

法國

(72)發明人：比塞特 維萊麗 BUISSETTE, VALERIE (FR)；奧塞斯 法蘭克 AURISSESGUES,

FRANCK (FR)；梅西埃 蒂埃里 LE MERCIER, THIERRY (FR)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

WO 2012/032880A1

審查人員：蔡瑜潔

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：4 共 49 頁

(54)名稱

改質之磷光體及其組成物

(57)摘要

描述了包含磷光體粒子和至少一種兩親劑的改質的磷光體。還描述了包含該改質的磷光體和至少一種聚合物之組成物。

A modified phosphor is described comprising phosphor particles and at least one amphiphilic agent. Compositions comprising the modified phosphor and at least one polymer are also described.

指定代表圖：

Fig. 1

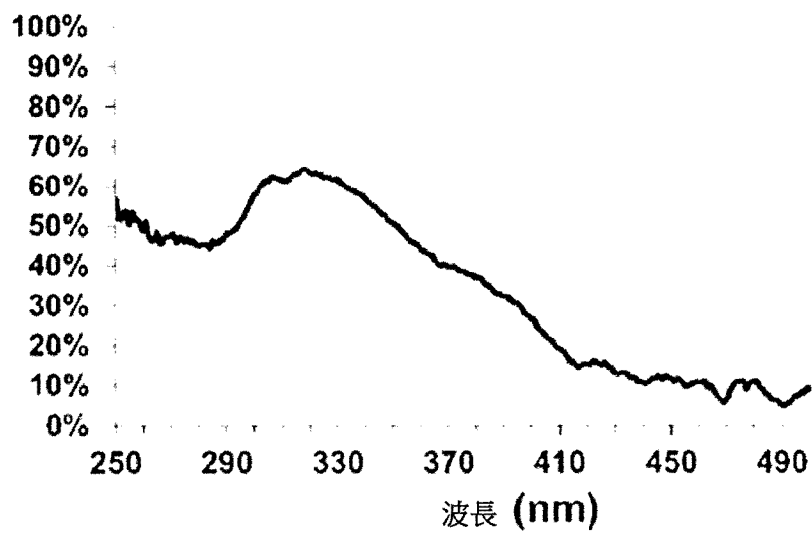


圖 1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

改質之磷光體及其組成物

Modified phosphors and compositions thereof

相關申請的交叉引用

本申請案要求分別於 2014 年 8 月 4 日和 2015 年 2 月 6 日提交的歐洲專利申請案 EP 14306234.7 和 EP 15305178.4 之優先權，出於所有的目的將該等專利申請案的內容藉由引用完全結合在此。在本申請案與歐洲專利申請案之間的任何將影響術語或表述的清晰的不連貫的情況下，其應該僅僅指的是本申請案。

【技術領域】

本發明涉及具有改質的表面的無機磷光體，其製造以及其在聚合物組成物和物品中之用途。

【先前技術】

無機磷光體，在下文中被稱為“磷光體”，已經已知了許多年。在眾所周知的無機磷光體之中，可以提及混合元素（如稀土元素）的磷酸鹽和鋁酸鹽。

發光和電子領域目前正經歷相當大的發展，例如用於顯示器、照明或標示中的新技術的等離子體系統（顯示器

和燈)的發展。因此，除了它們的發光特性之外，越來越要求磷光體具有特定的形態或粒徑特徵以有助於它們在所要求的應用中的使用。

更確切地說，在某些應用中令人希望的是獲得處於薄的、透明的且發光的膜形式的材料。為此目的方便的是具有分散於一聚合物中的磷光體而沒有磷光體發光特徵的損失。溫室以及太陽能電池板僅僅是該等類型的應用的兩個非限制性實例。

現在已經發現有可能改質大範圍的磷光體的表面而不降低它們的光學特性並且因此改進它們在一聚合物基質中的可分散性。

定義

出於本發明之目的，表述“稀土元素”指示由釔和週期表中具有原子序數在 57 與 71 (含) 之間的元素組成之群組之元素。

對於給定的激發波長 $\lambda_{\text{激發}}$ 的外量子產率 (EQ) 計算為以百分比表示的磷光體在發射 400-900 nm 的範圍內的光子發射的積分與參比磷光體在相同的發射範圍內的光子發射的積分之間的比率，兩種磷光體都是在相同的激發波長 $\lambda_{\text{激發}}$ 下激發的。可以在一乾燥的磷光體懸浮液上使用 Jobin-Yvon 型分光螢光計進行光子發射的測量。

參比磷光體 (EQ = 100%) 係根據在 WO 2004/106263 中的實例 1 中描述的程序獲得的磷光體。所使用的原料係

265 m²/g 的比表面積、包含 0.157 mol Al/100 g 凝膠的勃姆石溶膠，99.5%的硝酸鋇，99%的硝酸鎂以及包含 2.102 mol/l Eu ($d = 1.5621$ g/mol) 的硝酸鎔溶液，製成了 200 ml 的勃姆石溶膠（即 0.3 mol 的 Al）。此外，該鹽溶液（150 ml）含有：7.0565 g 的 Ba(NO₃)₂；7.9260 g 的 Mg(NO₃)₂ 以及 2.2294 g 的 Eu(NO₃)₃ 溶液。用水將最終體積補足到 405 ml（即 2%的 Al）。在將該溶膠與該鹽溶液混合之後，最終 pH 係 3.5。在具有 145°C 的出口溫度的 APV[®]噴霧乾燥器中噴霧乾燥所獲得的混合物。將乾燥的粉末在 900°C 下在空氣中煅燒 2 小時。如此獲得的粉末係白色的。該產物具有式 Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl₁₀O₁₇ 並且是一參比磷光體的先質。將該先質與 1 wt%（按重量計）的 MgF₂ 混合（1 份 MgF₂ 和 99 份先質）。將如此獲得的混合物在 Ar-H₂（按體積計 5%）氣氛下在 1550°C 下煅燒持續 4 小時。然後將所煅燒的產物在 60°C 下稀硝酸中攪拌下洗滌 2 小時，過濾並且在烘箱中在 100°C 下乾燥持續 12 小時。所產生的磷光體係參比磷光體。

平均粒徑 d_{50} ，被定義為該等粒子的至少 50%的直徑，如藉由雷射衍射技術使用雷射粒度分析儀在磷光體的稀懸浮液（水溶液或溶劑）上而沒有超音波聲處理和分散劑確定的（體積分佈）進行的。平均粒徑 d_{50} 因此是將以體積的分佈分離為一半在該直徑以上並且一半在該直徑以下的尺寸。選擇水溶液（例如水）或溶劑使得該等粒子不沉降並且保持懸浮。還選擇水溶液或溶劑使得該等粒子不

溶解並且保持完整。這項技術使得有可能獲得以下以體積計的分佈，由此獲得參數像例如， d_{50} 、 d_{84} 和 d_{16} 。

術語“分佈指數”應理解為係指以下比例：

$$\sigma/m = (d_{84}-d_{16})/2d_{50}$$

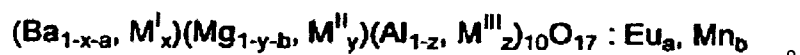
其中：

- d_{84} 係一粒子直徑，其中該等粒子的 84% 具有小於 d_{84} （如藉由雷射衍射技術確定的）的直徑；
- d_{16} 係一粒子直徑，其中該等粒子的 16% 具有小於 d_{16} （如藉由雷射衍射技術確定的）的直徑；並且
- d_{50} 係該等粒子之平均直徑。

術語“吸收”係用來指在包含在 250 nm 與 500 nm 之間的波長範圍內光吸收之百分比，其係藉由在類型 Perkin Elmer Lambda 900 的分光計 UV-可見（UV-VIS）上的漫反射測量的。

該吸收係由漫反射光譜獲得的。這樣一個光譜可以使用 Jobin Yvon HORIBA fluoromax-3 分光計記錄，該分光計配備有氙燈和 2 個能夠同步工作的單色器（一個用於激發波長並且一個用於發射波長）。在 250 nm 與 500 nm 之間記錄 BaSO_4 的第一反射光譜。 BaSO_4 光譜代表 100% 的光反射（被稱為“白色”）。在 250 nm 與 500 nm 之間記錄黑炭色的第二反射光譜。黑炭色光譜代表 0% 的光反射（被稱為“黑色”）。在 250 nm 與 500 nm 之間記錄樣品的反射光譜。對於每一個波長，計算以下的關係： $A = (R_{\text{白色}} - R_{\text{樣品}}) / (R_{\text{白色}} - R_{\text{黑色}})$ ，其代表在每一個波長下的吸收光譜。

WO 2012/032880 描述了變化波長的樹脂，該樹脂包含具有以下式之無機螢光物質：



粒徑沒有被明確地限定並且被揭露係較佳的是在 1-1000 nm 之間。該樹脂的單體可以是一加成聚合的單體，更具體的是乙烯化合物，其包含烯鍵式不飽和鍵。

WO 2012/032880 揭露了無機螢光物質可以塗覆有一基於乙烯基的聚合物分散劑，該聚合物分散劑包含親水性結構單元和疏水性結構單元。

CN 102911612 揭露了一螢光 EVA（乙烯乙酸乙烯酯）膠膜。該螢光 EVA 膠膜的配方包含其乙酸乙烯酯含量係 26-35 wt% 的 EVA 和一可聚合的螢光單體，其中該可聚合的螢光單體係一混合物，該混合物係藉由 Eu、Y、Sm、Ce、Tb、Dy、Gd、La 和 Sc 的丙烯酸鹽或甲基丙烯酸鹽的任何一種或至少兩種或者丙烯酸酯和丙烯酸甲酯的有機金屬螯合物形成的。該螢光 EVA 膠膜的配方可進一步包含添加劑組分，即，氧化物交聯劑、助交聯劑、受阻胺光穩定劑、助抗氧化劑、增黏劑、增塑劑以及抗酸劑。根據該螢光 EVA 膠膜，不僅部件的包裝效率能夠明顯地改進，而且紫外光對光伏打部件的老化功能能夠大大減小，並且因此，該螢光 EVA 膠膜可以廣泛用於各種光伏打部件的包裝。

WO 2013/171272 描述了用於光伏打模組的多層封裝劑膜。它揭露了一包含發光降速劑的聚合物封裝劑層。揭

露了有機或無機發光降速劑，特別是具有小於 75 nm 的平均尺寸的量子點。

US 2013/0075692 描述了基於分散於聚合物中的“量子點”或奈米晶體類型的粒子之發光層，該聚合物可以是 EVA、PET、PE、PP、PC、PS、PVDF 等。量子點係其中為了在那裡發射光尺寸係關鍵的粒子。該等粒子的尺寸總體上從 2 nm 至 10 nm 變化（在 US 2013/0075692 的[0006]中：2-50 nm）。根據該發明之複合材料不包含量子點類型的粒子。

WO 2009/115435 描述了鋁酸鋇鎂的亞微米粒子，該等亞微米粒子可以在發光裝置中使用或者作為在半透明墨中的標記。可以將該等粒子結合至一聚合物基質（如 PC、PMMA 或矽樹脂）中。因此該申請案沒有描述與本申請的那些相同的聚合物。粒子的重量分數可以在 20%與 99%之間，也就是說大於在本發明中設想的比例的比例。包含分散於該聚合物中的粒子的層的厚度係在 30 nm 與 10 μ m 之間。此外，沒有提及光伏打應用。

FR 2993409 描述了一含有多種光學活性組分之透明基質，該等光學活性組分吸收一第一吸收波長光能並且在以大於該第一波長的第二波長重新發射能量。該透明基質可以由 PMMA、PVC、矽樹脂、EVA 或 PVDF 製成。

US 4,257,676 揭露了一用於收集光的裝置，該裝置包括分散於一基於聚矽酸鹽或多磷酸鹽的無定形介質中的有機或無機螢光粒子，該等粒子展示了具有不同的基態和激

發態的值的有限的偶極矩。沒有揭露如在申請專利範圍第 1 項中的具有稀土元素、鋅或錳的磷光體。也沒有揭露能夠以膜形式擠出的聚合物。

WO 2008/074869 揭露了奈米粒子，該等奈米粒子的表面已經被改質以便改進該等粒子在溶劑中的可分散性。熟習該項技術者將不會使用此文獻，因為沒有提到在一聚合物中的分散。**WO 2008/074869** 的表面處理沒有提及在施加該處理之後該等粒子塗覆有一兩親劑。同樣，在所有實例中，獲得了一溶液使得沒有存在任何塗層的可能性。

US 2004/0166038 揭露了塗覆的發光粒子。該塗層劑不是兩親劑。沒有提及在聚合物中的分散。

US 6,875,372 揭露了磷光體粉末。揭露的是磷光體可以被塗覆。該塗層劑可以是一金屬、非金屬化合物或有機化合物（像例如 PMMA（聚甲基丙烯酸甲酯））、聚苯乙烯或類似的有機化合物（包括表面活性劑），其幫助該等粒子在一可流動介質中分散和/或懸浮。

WO 2015/044261 揭露了在聚合物中的磷光體，但該磷光體的粒子沒有被兩親劑改質。

該等文獻均沒有揭露根據本發明之改質的磷光體。

【發明內容】

本發明的一第一目的係改質的磷光體，該改質的磷光體包含磷光體粒子和在該等磷光體粒子的表面上的至少一種兩親劑。該改質的磷光體的粒子塗覆有該至少一種兩親

劑。術語“塗覆的”意思係該兩親劑係在該等磷光體粒子的表面上。

根據一實施方式，該改質的磷光體的所有粒子包含在該表面上的兩親劑。根據另一個實施方式，該改質的磷光體包含在其表面上沒有兩親劑的粒子連同在其表面上有兩親劑的粒子。該兩親劑在粒子的表面上的存在可以借助於電子顯微鏡結合分析顯微鏡像 XPS（X 射線光電子能譜；使用 XPS 有可能檢測除了 H 和 He 之外的所有元素）確定。

兩親劑

在本說明書中使用表述“兩親劑”指的是一包含至少一個附接至水不溶性烴鏈上的極性水溶性基團之化合物。該兩親劑的作用係促進該改質的磷光體的粒子在聚合物中的分散。

選擇該兩親劑使得該改質的磷光體的粒子可分散於聚合物中。“可分散的”意思係該改質的磷光體的粒子可以很好地分散於該聚合物中。這意味著在該聚合物中，大多數該等粒子不形成聚集體。這可以藉由電子顯微鏡（在例如 5000 的放大率下）觀察。例如，已經觀察到，該改質的磷光體 MP1 的粒子（該兩親劑係硬脂酸鈉）可以很好地分散於乙烯-乙酸乙烯酯共聚物中，如可見於圖 4 中。在圖 3 中，可以觀察到未改質的磷光體的粒子沒有很好地分散於該共聚物中並且該等粒子形成聚集體。因此可以選

擇該兩親劑用於一特定的磷光體和特定的聚合物，在擠出該聚合物和該改質的磷光體之後以便形成一膜，並且藉由電子顯微鏡觀察該改質的磷光體的粒子是否很好地分散於該膜中。

適合的兩親劑的非限制性實例係例如直鏈或支鏈的、脂肪族或芳香族的、可隨意地攜帶官能團的、不論天然或合成的具有 10 至 50 個碳原子的酸（如脂肪族羧酸、脂肪族磺酸、脂肪族膦酸、烷芳基磺酸以及烷芳基膦酸），以及它們的鹽和衍生物。

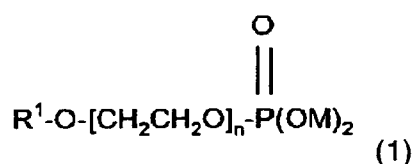
該至少一種兩親劑可以選自由以下各項組成之群組：直鏈或支鏈的、脂肪族或芳香族的具有 10 至 40 個碳原子的羧酸以及它們的鹽。適合的非限制性實例包括脂肪酸以及它們的以下各項的鹽：妥爾油、大豆油、牛油、亞麻子油、油酸、亞油酸、硬脂酸以及它的異構物、異硬脂酸、壬酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、4-羥基-苯甲酸、2-乙基己酸、環烷酸、己酸。該兩親劑可以在脂肪酸或脂肪酸的鹽的組中選擇。更具體地，該兩親劑可以是硬脂酸或異硬脂酸及它們的異構物。該兩親劑還可以是硬脂酸或異硬脂酸及它們的異構物的鹽。它可以是硬脂酸鈉或硬脂酸鎂或異硬脂酸。

該至少一種兩親劑還可以選自由在烴鏈中包含醚鍵的羧酸組成之群組，如具有式 $R-(CH_2CO)_n-COOH$ 的那些，其中 R 係具有從 1 至 6 個碳原子的烷基。此類化合物的實例係例如 $H_3CO-CH_2-(CH_2CO)-CH_2-(CH_2CO)-CH_2-COOH$ 。

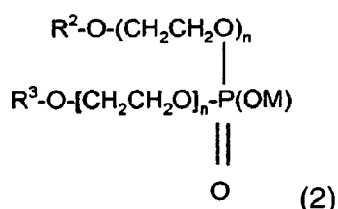
該至少一種兩親劑可以附加地在該鏈上包含 CF_2 單元，例如具有式 $\text{R}-(\text{CF}_2)_m-\text{COOH}$ 的部分氟化的羧酸，其中 R 係如以上定義的並且 m 係包含在 10 與 18 之間。

在適合的酸之中，除了羧酸之外，可以提及的是十二烷基苯磺酸、甲苯磺酸、甲苯膦酸、月桂基磺酸、月桂基膦酸、棕櫚基磺酸以及棕櫚基膦酸。

在本發明的背景下，該至少一種兩親劑也可以選自具有式 (1) 的聚氧乙烯化的烷基醚磷酸酯：



或具有式 (2) 的聚氧乙烯化的二烷基磷酸酯：



其中：

- 在式 (1) 中， R_1 係直鏈或支鏈的烷基（特別地含有 2 至 20 個碳原子）、苯基、烷芳基（更特別是烷苯基，尤其具有含有 8 至 12 個碳原子的烷基鏈）、或芳烷基，更具體的是苯芳基； n 代表氧化乙烯單元的數目，其可以是從 0 至 12；並且 M 表示氫、鈉或鉀。較佳的是， R_1 係己基、辛基、癸基、十二烷基、油烯基或壬基苯基；

- 在式 (2) 中， R_2 和 R_3 可以相同或不同，選自直鏈或支鏈的烷基（特別地含有 2 至 20 個碳原子）、苯

基、烷芳基（更特別是烷苯基，特別地具有含有 8 至 12 個碳原子的烷基鏈）、或芳烷基，更具體的是苯芳基； n 代表氧化乙烯單元的數目，其可以是從 0 至 12；並且 M 表示氫、鈉或鉀。較佳的是， R_2 和 R_3 分別獨立地是己基、辛基、癸基、十二烷基、油烯基或壬基苯基。

這種類型兩親劑的值得注意的實例係：聚氧乙烯烷基醚磷酸酯，其中該烷基醚部分具有從 8 至 10 個碳原子；聚氧乙烯十三烷基醚磷酸酯；聚氧乙烯油醯基癸基醚磷酸酯；聚氧乙烯壬基苯基醚磷酸酯；聚氧乙烯壬基醚磷酸酯。

該至少一種兩親劑可以選自由具有式 (3)：

$R_4-(OC_2H_4)_p-O-R_5$ 的聚氧乙烯化的烷基醚羧化物組成之群組，其中 R_4 係直鏈或支鏈的烷基，該烷基具體地可以包含 4 至 20 個碳原子； p 係從 1 至 20 的整數，典型地從 2 至 16，較佳的是從 3 至 12；並且 R_5 係羧酸殘基，如 $-CH_2COOH$ 。

在本發明的一有利的實施方式中，該至少一種兩親劑選自由直鏈或支鏈的脂肪族羧酸以及它們的鹽組成之群組，該等羧酸具有從 10 至 40 個碳原子、較佳的是具有從 10 至 30 個碳原子、更佳的是具有從 12 至 25 個碳原子、並且甚至更佳的是具有從 14 至 20 個碳原子。

在一特別有利的實施方式中，該至少一種兩親劑係選自由以下各項組成之群組：硬脂酸、其異構物以及它們的鹽（例如鹼金屬鹽）。它可以是硬脂酸或異硬脂酸及其異

構物和鹽。它可以是硬脂酸鈉或硬脂酸鎂或異硬脂酸。

根據一實施方式，該兩親劑不是藉由聚合至少一種乙烯基化合物獲得的非水溶性聚合物分散劑、特別是包含親水性結構單元和疏水性結構單元的非水溶性分散劑。

該改質的磷光體典型地含有相對於磷光體粒子的總重量至少 0.1 wt%、較佳的是至少 0.5 wt%、更佳的是至少 0.7 wt%的該至少一種兩親劑（即對於 100 份該等改質的磷光體粒子，該兩親劑的量係 0.1 份、較佳的是至少 0.5 份、更佳的是至少 0.7 份）。塗覆在該等磷光體粒子上的該至少一種兩親劑的量相對於磷光體粒子的總重量總體上不超過 10.0 wt%、更典型地它不超過 7.0 wt%、較佳的是它不超過 5.0 wt%。

磷光體

任何種類的無機磷光體可以用於製備本發明的該改質的磷光體。特別地適合於本發明的無機磷光體係包含至少一種選自由稀土元素、鋅和錳組成之群組的元素的那些。

有利地，該磷光體係選自以下那些磷光體，其包含至少一種選自由稀土元素、鋅和錳組成之群組之元素並且其具有：

- 在至少一個包含在 350 nm 與 440 nm 之間的激發波長內等於或大於 40%的外量子產率；
- 在大於 440 nm 的波長下的等於或小於 15%的吸收；以及

▪ 在包含在 440 nm 與 900 nm 之間的波長範圍內的發射光譜上的最大值。

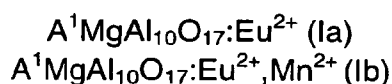
該磷光體典型地具有在至少一個包含在 350 nm 與 440 nm 之間的激發波長內的至少 40%、較佳的是至少 50%的外量子產率。

該磷光體很好地在 UV 中吸收並且在可見 (440-700 nm) 中很少或一點也不吸收。該磷光體在大於 440 nm 的波長下具有等於或小於 15%、典型地小於 10%、較佳的是小於 5%、並且更佳的是小於 3%的吸收。

該磷光體的發射光譜的最大值係在包含在 440 nm 與 900 nm 之間、較佳的是包括在 500 nm 與 900 nm 之間的波長的範圍內。

該改質的磷光體的光學特性不藉由塗覆在磷光體粒子上的該至少一種兩親劑的存在修改。因此，該改質的磷光體的特徵為與磷光體相同的外量子產率、吸收和發射特性，並且更通常為相同的光學特性。

該磷光體可以選自由用至少一種稀土元素和/或錳摻雜的鋁酸鹽組成之群組。適合的鋁酸鹽係具有式 (Ia) 或 (Ib) 的那些：



其中 A^1 代表 Ba、Sr、或 Ca，單獨或組合，中的至少一者。

在整個正文中表述 “ $A^1MgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ ” 以及其類似表達被用於本說明書中以表示一鎔摻雜的鋁酸鎂化合物。

代表性的鋁酸鹽的實例係例如 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 。

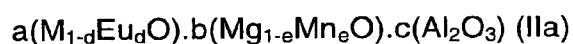
替代的鋁酸鹽可以是具有式 (II) 的那些：



其中

- M 係至少一種選自 Ba、Sr 和 Ca 的元素；
- M^1 表示稀土，較佳的是 Gd、Tb、Y、Yb、Eu、Nd 或 Dy 中的至少一者，更佳的是 Eu；
- M^2 表示 Zn、Mn 或 Co 中的至少一者，較佳的是 Mn；並且其中 a、b、c、d 和 e 滿足以下的關係： $0.25 \leq a \leq 2.00$ ； $0 < b \leq 2.00$ ； $3.00 \leq c \leq 9.00$ ； $0 \leq d \leq 0.40$ 並且 $0 \leq e \leq 0.60$ 。

較佳的是，該等鋁酸鹽係選自具有式 (IIa) 的那些：



其中：M、a、b、c、d 和 e 係如以上定義的；

或 (IIb)：



其中： M^1 係如以上定義的，較佳的是 Eu； M^2 、a、b、c、d 和 e 係如以上定義的。

更佳的是，該磷光體係選自具有式 (IIb) 的那些的鋁酸鹽。具體地，該磷光體可滿足以上式 (IIb)，其中 $a = b = 1.00$ 並且 $c = 5.00$ 。可替代地，該磷光體可滿足以上式 (IIb)，其中 $a = b = 1.00$ 並且 $c = 7.00$ 。還可替代地，該磷光體可滿足以上式 (IIb)，其中 $a = 1.00$ ； $b = 2.00$ 並

且 $c = 8.00$ 。根據另一個實施方式， $e = 0$ 。根據另一個實施方式， $d = 0.1$ 。根據另一個實施方式， $0.09 \leq d \leq 0.11$ 。該鋁酸鹽可以是來自實例 1 中的一種。

可以提及的適合的鋁酸鹽的值得注意的實例包括具有以下式的那些： $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ； $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ； $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Mg}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ ； $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Mg}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ ； $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Mg}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ ； $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}$ ； $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{14}\text{O}_{23}$ ； $\text{Ba}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Mg}_{1.93}\text{Mn}_{0.07}\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ 。

可以根據 WO 2009/115435 製備如以上詳述的鋁酸鹽，該等鋁酸鹽具有藉由雷射衍射技術使用雷射粒度分析儀確定的，包含在 80 nm 與 300 nm 之間、較佳的是在 80 與 200 nm 之間並且甚至更佳的是在 100 與 200 nm 之間的平均粒徑 d_{50} （體積分佈）。

根據 WO 2009/115435 的傳授內容製備的鋁酸鹽的組分粒子具有它們的單晶特徵。由於它們的單晶特徵的結果，本發明的鋁酸鹽粒子係處於一種良好分開的且單獨的形式。沒有或很少有粒子團聚體。該等粒子的這種良好的個體化可以藉由比較由雷射衍射技術測量的 d_{50} 以及從藉由透射電子顯微鏡（TEM）獲得的圖像所測量的 d_{50} 證明。可以使用實現最高達 800 000 放大範圍的透射電子顯微鏡。該方法的原理在於在顯微鏡下檢查不同區域（約 10 個）並且在於測量沉積在載體上的 250 個粒子的尺寸（例如將該等粒子的懸浮液沉積在該載體上並且使該溶劑

蒸發已經離開之後)，同時認為該等粒子係球形的粒子。當可以界定至少一半其周長時，粒子被判斷為是可辨的。該 TEM 值對應於準確地再現該粒子的周長的圓的直徑。可用粒子的鑒定可以藉由使用 ImageJ、Adobe Photoshop 或分析軟體進行。在藉由以上方法已經測量該等粒子的尺寸之後，由此推論出該等粒子的累積粒徑分佈，其被重組成若干從 0 至 500 nm 範圍的粒徑類別，每一個類別的寬度係 10 nm。在每個分類中的粒子的數目係用於代表按數目計的粒徑分佈的基本數據。該 TEM 值係中數直徑，使得在該等 TEM 圖像上計數的 50% 的粒子（按數目計）具有小於此值的直徑。在此同樣地，藉由這兩種技術獲得的值具有處於相同數量級的（ d_{50} 值 / TEM 值）比率並且因此這個比率小於 2，更特別地最多 1.5。

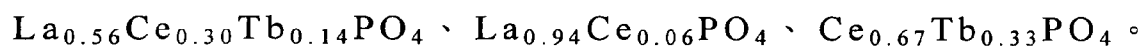
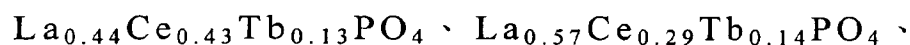
該磷光體還可以選自由銻-摻雜的磷酸鹽組成之群組，例如具有式 (III)： $A^2BPO_4:Eu^{2+}$ 的磷酸鹽，其中 A^2 係選自單獨或組合地至少一種 Li、Na、K，並且 B 係選自單獨或組合地至少一種 Ba、Sr、Ca。這種類型的磷酸鹽的非限制性實例係 $LiCaPO_4:Eu^{2+}$ 和 $LiBaPO_4:Eu^{2+}$ 。

該磷光體可以選自由具有式 (IV)： $La_xCe_yTb_zPO_4$ 的稀土磷酸鹽組成之群組，其中 x、y 和 z 係使得 $x+y+z$ 總和等於 1 並且 y 和 z 中的至少一個不同於 0。

如果在式 (IV) 中的 x 和 y 中的至少一個不同於 0，較佳的是 z 係最多 0.50；z 可以是在 0.05 與 0.20 之間並且更具體地在 0.10 與 0.20 之間。x 可以更具體地是在

0.40 與 0.95 之間。

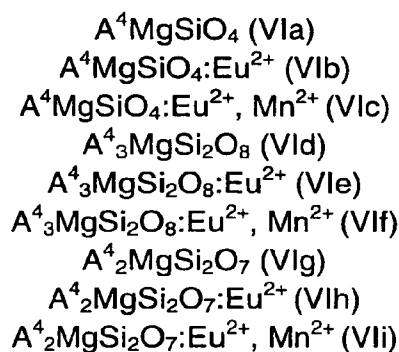
作為實例可以提及以下的磷酸鹽：



該磷光體還可以選自鎔-摻雜的鹵化磷酸鹽，如具有式 (V)： $\text{A}^3_5(\text{PO}_4)_3\text{X}:\text{Eu}^{2+}$ 的那些，其中 A^3 代表單獨或組合地至少一種 Ba、Sr、Ca，並且 X 係 OH、F 或 Cl。適合的鹵化磷酸鹽的實例係 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 。

鎔-和/或錳-摻雜的矽酸鹽還可以適當地被用作本發明中的磷光體。

該等矽酸鹽可以具有以下通式 (VIa) 至 (VIi)：



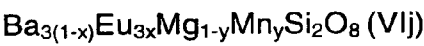
其中 A^4 係選自 Ba、Sr、Ca 中的至少一種。

適合的矽酸鹽之實例提供於表 1 中。

表 1

	吸收最大值 (%)	發射 (nm)
Ba ₃ MgSi ₂ O ₈ :Eu ²⁺	80	440
Ba ₃ MgSi ₂ O ₈ :Eu ²⁺ , Mn ²⁺	80	438-620
Ba ₂ MgSi ₂ O ₇ :Eu ²⁺	100	505
BaMg ₂ Si ₂ O ₇ :Eu ²⁺ , Mn ²⁺	100	430-700

在該等矽酸鹽之中，可以提及在 WO 2004/044090 中揭露的化合物。適合的化合物的特徵為式 (VIj)：



其中 x 和 y 滿足以下關係： $0 < x \leq 1.0$ ； $0 < y \leq 0.3$ 並且 $x + y \leq 1.2$ 。更具體地，x 和 y 滿足以下關係： $0.0001 \leq x \leq 0.25$ 並且 $0.0001 \leq y \leq 0.25$ ；或 $0.01 \leq x \leq 0.25$ 並且 $0.01 \leq y \leq 0.25$ 。

銻摻雜的稀土硼酸鹽或矽酸鹽也可以用作本發明之磷光體。

適合的硼酸鹽典型地符合通式 (VII)： $\text{LnBO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 或 $\text{LnBO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 或 $\text{LnBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ ，其中 Ln 係 La、Gd、Y、Lu 中的至少一種，如 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 。

適合的矽酸鹽典型地符合通式 (VIII)： $\text{Ln}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ ，其中 Ln 係 La、Gd、Y、Lu 中的至少一種。

附加地，適合的磷光體可以選自具有式 (IX)： $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 的稀土氧硫 (oxysulphur)，其中 Ln 代表 La、Gd、Y、Lu。此類磷光體的值得注意的實例係 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 。

具有式 (Xa) 或 (Xb) 的稀土釩酸鹽也可以被用作

本發明中的磷光體： $\text{LnVO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ (Xa)、 $\text{Ln}'\text{PVO}_4$ (Xb)，其中 Ln 係 La、Gd、Y、Lu 中的至少一種並且 Ln' 係至少一種稀土元素。此類磷光體的適合的實例係例如 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ 。

附加的適合的磷光體可以選自由以下各項組成之群組：用錳、鋅、銀和/或銅摻雜的鋅化合物。值得注意的實例係： $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Ag},\text{Cu}$ 和 $\text{ZnO}:\text{Zn}$ 。

如以上詳述的磷光體可以根據已知的程序製備。用於該磷光體的以上詳述的化學性質的所有優先同樣適用於本發明的改質的磷光體。

本發明之磷光體係處於粒子的形式。該磷光體特徵是特定尺寸和尺寸分佈。磷光體粒子典型地特徵為小於 $1.00\text{ }\mu\text{m}$ 的平均直徑 d_{50} 。平均粒徑 d_{50} 典型地是最多 $0.80\text{ }\mu\text{m}$ 、較佳的是最多 $0.60\text{ }\mu\text{m}$ 、更佳的是最多 $0.50\text{ }\mu\text{m}$ 。在一些實例中平均直徑 d_{50} 可以是最多 $0.50\text{ }\mu\text{m}$ 。平均粒徑 d_{50} 典型地是至少 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 、較佳的是至少 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 、更佳的是至少 $0.10\text{ }\mu\text{m}$ 、甚至更特別地至少 $0.20\text{ }\mu\text{m}$ 。

典型地，該等磷光體粒子具有窄的粒徑分佈，更確切地它們的分佈指數可以為最多 1.0、較佳的是最多 0.7 並且甚至更佳的是最多 0.5。

該磷光體可展示小於 $1.00\text{ }\mu\text{m}$ 並且典型地至少 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ ；更具體地小於 $0.80\text{ }\mu\text{m}$ 並且至少 $0.20\text{ }\mu\text{m}$ 的平均粒徑 d_{50} 。

重要的是控制該改質的磷光體的尺寸和分佈以促進在

該聚合物中的良好分散並且減小該膜的霧度。該磷光體的尺寸和尺寸分佈的特徵同樣適用於該改質的磷光體。此類特徵的測量係藉由雷射衍射技術（體積分佈）在適當的溶劑（參見定義）中進行的。例如，在改質的磷光體 MP1 的情況下，適合的溶劑（其中該等粒子不沉降並且保持懸浮）可以是異鏈的溶劑，像 Isopar[®]。

在本發明的一有利的實施方式中，該改質的磷光體的特徵為：

- 小於 1.00 μm 並且典型地至少 0.01 μm ；更具體地小於 0.80 μm 並且至少 0.20 μm 的平均粒徑 d_{50} ；
- 在至少一個包含在 350 nm 與 440 nm 之間的激發波長內等於或大於 40% 的外量子產率；
- 在大於 440 nm 的波長下等於或小於 15% 的吸收；以及
- 在包含在 440 nm 與 900 nm 之間的波長範圍內的發射光譜上的最大值。

該改質的磷光體典型地處於固體微粒的形式，該等粒子具有如以上定義的尺寸和尺寸分佈。包含該改質的磷光體和液體介質的液體組成物可以藉由將該改質的磷光體分散於適合的液體中獲得。

改質的磷光體之製備

本發明的改質的磷光體可以典型地根據用於塗覆無機粒子的任何適合的方法製備。可用的方法係實例 1 中揭露

的方法（“改質的磷光體 MP1 的製備”）。

根據本發明的一第一實施方式，該改質的磷光體可以根據以下方法製備，其中將該至少一種兩親劑添加至乾燥的磷光體的粒子中。用於混合該等乾燥的磷光體粒子和一種包含該兩親劑的液體可用的混合設備係熟習該項技術者已知的。當該至少一種兩親劑係一液體時，該添加可以使用純兩親劑或一包含該兩親劑和適合的溶劑的液體組成物進行。當該兩親劑係一固體時，較佳的是在進行至該等磷光體粒子中的添加之前將該固體溶解於一適合的溶劑中。該溶劑將典型地選自以下溶劑，該等溶劑能夠溶解該兩親劑並且其在塗覆過程結束時可以容易地從最終產物中去除並且其不溶解該等磷光體粒子。當該兩親劑係一固體時，還有可能的是使用該兩親劑的精細粒子在一溶劑中的分散體，該溶劑在塗覆過程結束時可以容易地從最終產物中去除並且其不溶解該等磷光體粒子。

根據本發明的另一個實施方式，該改質的磷光體可以根據以下方法製備，該方法包括以下步驟：在液體介質中提供磷光體粒子的組成物；將至少一種兩親劑添加至該組成物中；並且去除該液體介質且乾燥。可以藉由使用交叉葉片式葉輪進行混合。

典型地在該等磷光體粒子和該至少一種兩親劑的性質的基礎上、使用對於熟習該項技術者熟知的的能力選擇該液體介質。

在該方法的一有利的實施方式中，在進行以提供所希

望的磷光體粒徑的濕磨步驟過程中，將該至少一種兩親劑添加至一磷光體粒子在液體介質中的組成物中。該濕磨步驟總體上在水中或另外在水/溶劑混合物中或在一有機溶劑中進行。在熟習該項技術者熟知的條件下進行該濕磨步驟。

在濕磨步驟過程中將該至少一種兩親劑添加至該磷光體中，是藉由將適合量的該至少一種兩親劑添加至正在研磨的磷光體中。該至少一種兩親劑可以原樣，或者以固體（例如與硬脂酸鈉一起）或液體形式（例如異硬脂酸），或者作為如以上定義的在適合溶劑中的溶液添加。對於濕磨步驟溶劑的選擇將因此考慮所述溶劑與該磷光體和該至少一種兩親劑兩者的相容性而進行。

可以逐漸添加該兩親劑以確保該磷光體的粒子都被該兩親劑塗覆。

在混合該磷光體與該兩親劑的步驟的結束時，可以乾燥該混合物以去除任何痕量的可能已經使用的溶劑或水。用於去除痕量的溶劑或水的持續時間和溫度取決於所使用的溶劑的類型並且還取決於所使用的兩親劑的類型。

包含改質的磷光體和聚合物的組成物

已經發現了可以將本發明的改質的磷光體結合至一聚合物中以有利地提供具有發光特性以及比先前技術物品更好透明度的物品。較好的透明度藉由該等改質的磷光體粒子在該聚合物中的良好分散得到。

因此，本發明的另一個目的係包含本發明的改質的磷光體和聚合物的組成物。因此本發明還涉及一組成物，該組成物包含分散於至少一種聚合物中的磷光體的粒子，其表面上存在至少一種兩親劑。在所揭露的所有實施方式和變化中，該磷光體係如以上揭露的。在所揭露的所有實施方式和變化中，該兩親劑係如以上揭露的。

在該組成物中的聚合物的性質沒有具體地限制。根據一實施方式，該聚合物（或聚合物的混合物）被適配成以膜的形式擠出。

該聚合物（Pol1）可以選自由以下各項組成之群組： α -烯烴均聚物和共聚物，縮聚聚合物如聚醯胺、聚酯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯，以及鹵化的聚合物如氯化 and 氟化的聚合物。

在該等 α -烯烴均聚物和共聚物之中，可以提及乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯/丙烯共聚物、乙烯/1-丁烯共聚物、乙烯/1-己烯共聚物、乙烯/1-辛烯共聚物、丙烯/1-辛烯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、乙烯/（甲基）丙烯酸共聚物、中和的乙烯/（甲基）丙烯酸共聚物。

適合的 α -烯烴均聚物和共聚物可以例如藉由使用一種或多種帶有至少一個官能團的烯鍵式不飽和單體接枝未官能化的聚合物而進行官能化。合適的接枝劑例如是：丙烯腈，甲基丙烯腈，甲基乙烯基酮，不飽和的二羧酸，其酯，以及其酸酐，例如馬來酸酐；丙烯酸和/或甲基丙烯酸，以及其酯。

在適合的聚酯之中，可以提及包含衍生自乙二醇和苯二甲酸（例如對苯二甲酸或間苯二甲酸）的重複單元的那些聚酯。

在鹵化的聚合物之中，可以提及氟化聚合物，特別是包含衍生自至少一種烯鍵式不飽和氟化單體的重複單元的聚合物。適合的烯鍵式不飽和的氟化的單體的非限制性實例係：

- C_2-C_8 氟代氟烯烴類（fluorofluoroolefins），如四氟乙烯、六氟丙烯、五氟丙烯、以及六氟異丁烯；
- C_2-C_8 氫化的氟烯烴類，如氟乙烯、1,2-二氟乙烯、偏二氟乙烯和三氟乙烯；
- 具有式 $CH_2=CH-R_{f0}$ 的氟烷基乙烯類，其中 R_{f0} 係 C_1-C_6 氟烷基或具有一個或多個醚基團的 C_1-C_6 氟烷氧基；
- 氯-和/或溴-和/或碘- C_2-C_6 氟烯烴類，像氯三氟乙烯；
- 具有式 $CF_2=CFOR_{f1}$ 的氟烷基乙烯基醚類，其中 R_{f1} 係 C_1-C_6 氟烷基，例如 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 。

適合的氟化聚合物的值得注意的實例係偏二氟乙烯的聚合物、乙烯/氯三氟乙烯共聚物以及乙烯/四氟乙烯共聚物。

在該等 α -烯烴共聚物之中，可以提及包含乙烯和至少一種羧酸乙烯酯的共聚單元的共聚物。作為羧酸乙烯酯的實例，可以提及乙酸乙烯酯、三級碳酸乙烯基酯、丙酸乙

烯酯、丁酸乙烯酯或馬來酸乙烯酯。乙酸乙烯酯係較佳的。該等共聚物可以僅包含乙烯和乙酸乙烯酯的單元。該等共聚物可包含從 5 至 40 wt% 的羧酸乙烯酯以及從 60 至 95 wt% 的乙烯作為單體。更具體地，該等共聚物可包含從 10 至 35 wt% 的羧酸乙烯酯以及從 65 至 90 wt% 的乙烯作為單體。對於光學和機械特性的良好平衡最佳的是，該等共聚物可包含從 25 至 35 wt% 的羧酸乙烯酯以及從 65 至 75 wt% 的乙烯作為單體。

該共聚物可具有在從 0.1 至 300 g/10 min (ASTM D 1238, 在 190°C/2.16 kg 下)、又更具體地從 0.5 至 50 g/10 min 的範圍內的熔體流動速率 (MFR)。EVA 共聚物的實例可以是實例 2 的 EVA 或者具有 33 wt% 的乙酸乙烯酯和 45 g/10 min 的 MFR 的 EVA。

當該組成物係基於乙烯和至少一種羧酸乙烯酯的共聚物時，它還可以進一步包含至少一種有機過氧化物作為交聯劑，該交聯劑使能夠交聯該共聚物。當該組成物係處於膜的形式，該交聯使得有可能增加該膜的黏附強度、防潮性能和貫入阻力，同時維持高的透明度。術語“聚合物”因此還包括“一交聯的聚合物”。

該有機過氧化物較佳的是在至少 110°C 的溫度下分解。選擇該過氧化物和過氧化物的量使得該共聚物的加工的條件不被顯著地改變。例如，當該共聚物被擠出時，選擇該過氧化物和過氧化物的量使得擠出的條件（該等區域的溫度、擠出機的性質、旋轉速度、...）與用於沒有交聯

劑的共聚物的擠出條件相比不顯著地改變。有機過氧化物的實例包括 2,5-二甲基己烷-2,5-二氫過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧)己烷、3-二(三級丁基過氧)己烷、二枯基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己醯基過氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧)己烷、三級丁基枯基過氧化物、 $(\alpha),(\alpha)'$ -雙(三級丁基過氧基異丙基)苯、 $(\alpha),(\alpha)'$ -雙三級丁基過氧)二異丙基苯、正丁基-4,4-雙(三級丁基過氧)丁烷、2,2-雙-三級丁基過氧)丁烷、1,1-雙(三級丁基過氧)環己烷、1,1-雙(三級丁基過氧)-3,3,5-三甲基環己烷、三級丁基過氧苯甲酸酯、過氧化苯甲醯以及 1,1-二(三級己基過氧)-3,3,5-三甲基環己烷。

可以更特別地提及 2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己醯基過氧)己烷以及 1,1-二(三級己基過氧)-3,3,5-三甲基環己烷。還可以提及三級丁基過氧 2-乙基己基碳酸酯或 2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧)己烷，因為該等過氧化物使高的 EVA 交聯成為可能。

該有機過氧化物在該組成物中的含量基於 100 重量份的該共聚物可在 0.1 至 5 重量份、更具體地 0.2 至 1.8 重量份的範圍中。該組成物可進一步包含至少一種交聯助劑，該交聯助劑提供了至少一個可聚合的官能團。該交聯助劑的含量典型地基於 100 重量份的共聚物係在 0.1 至 5.0 重量份的範圍內。助劑的實例包括三官能的交聯劑如氰脲酸三烯丙酯和異氰尿酸三烯丙酯和(甲基)丙烯酸酯的單-和二-官能交聯助劑。在該等化合物之中，氰脲酸三

烯丙酯和異氰尿酸三烯丙酯係較佳的。

熟習該項技術者知道如何使一種或多種過氧化物和一種或多種交聯助劑的性質和含量適合該共聚物。具體地可以提及以下文件 *Solar Energy Materials & Solar Cells* (太陽能材料與太陽能電池) 2013, 116, 203-218 和 WO 2013/171272。具體地，熟習該項技術者將選擇一種或多種有機過氧化物，使得該一種或多種過氧化物的半衰期溫度適合其中進行擠出的溫度。擠出的溫度在很大程度上取決於有待被擠出的聚合物的性質。還選擇所述一種或多種有機过氧化物的含量使得該擠出仍然是可能的並且使得被擠出的最終膜維持機械和光學特性的良好平衡。

該組成物還可以進一步包含用於光伏打模組的在共聚物改質領域中已知的其他添加劑。例如，該組成物還可以包含至少一種矽烷偶聯劑以改進該組成物的黏附強度。

該組成物典型地包含基於該組成物的總重量至少 0.05 wt%、較佳的是至少 0.10 wt%、更佳的是至少 0.20 wt% 的該改質的磷光體。該改質的磷光體的量基於該組成物的總重量典型地是最多 10.00 wt%、較佳的是最多 7.00 wt%、更佳的是最多 5.00 wt%。當該改質的磷光體以基於該組成物的總重量 0.10 至 5.00 wt%、較佳的是基於該組成物的總重量 0.20 至 2.00 wt% 的量存在時，獲得了良好的結果。在該組成物中改質的磷光體的量以這樣一種方式確定使得用該組成物製成的膜展示了所希望的發光特性和良好的透明度。

根據一具體實施方式，該組成物包含一改質的磷光體和至少一種聚合物，其中：

- 該磷光體係如以上描述的鋁酸鹽；
- 該至少兩親劑係硬脂酸或異硬脂酸和它們的異構物以及其鹽；
- 該聚合物係如以上描述的共聚物，該共聚物包含乙烯和至少一種羧酸乙烯酯的共聚單元。

該共聚物可以是交聯的或不是交聯的。該共聚物可以僅包含乙烯和乙酸乙烯酯的單元。

該組成物可以使用本領域已知的任何常規技術製備。作為一實例，可以藉由對於製備聚合物組成物有用的已知的任何混合裝置進行混合，包括滾輥型橡膠磨、密煉機、雙螺杆擠出機以及類似物。可以根據用於製備 MP1 的實例中揭露的技術進行混合。

在一實施方式中，將該聚合物（Pol1）與該磷光體混合用於製備該組成物。

在另一個實施方式中，將之前描述的該聚合物（Pol1）與一包含該磷光體的母料混合用於製備該組成物。在這種情況下，將該聚合物（Pol1）與一包含預分散於聚合物（Pol2）中的磷光體的母料混合。聚合物（Pol2）可以與聚合物（Pol1）具有相同的類型或者它還可以是不同的。這兩種聚合物（Pol1）和（Pol2）係較佳的是相容的以便形成一均勻的混合物。例如，當（Pol1）係一種乙烯-乙酸乙烯酯共聚物時，Pol2 可以是相同的乙

烯-乙酸乙烯酯共聚物或不同的一種或 Pol2 還可以是一相容的聚合物，像例如聚乙烯。該母料係藉由以上描述的相同常規技術製備的，例如它可以用擠出機製備。使用一母料的意義係使用展示高剪切速率的混合設備使該等粒子可以很好地預分散。該等不同的添加劑（例如以上描述的一種或多種交聯劑、一種或多種助劑）可以存在於 Pol1 或 Pol2 中或者可以被單獨地添加。

本發明還涉及用於製備根據本發明的複合材料之方法，其中擠出一聚合物 Pol1 和該改質的磷光體、或者另外該聚合物 Pol1 以及一包含預分散於聚合物 Pol2 中的磷光體的母料。

由組成物製成的物品

本發明的另一個目的係包含本發明的組成物之物品。

在本發明的一實施方式中，該物品係處於膜或片材的形式。該膜或片材可以具有從 15 至 800 μm 、較佳的是從 20 至 600 μm 、並且更佳的是從 25 至 500 μm 的厚度。該厚度可以用千分尺確定。該厚度係在 25°C 下測量的並且是在該膜上進行的 20 個隨機測量的算術平均厚度。

用於製造膜的技術係本領域熟知的。本發明之組成物將較佳的是藉由流延擠出或熱吹塑擠出技術，可隨意地使用單-或雙-軸取向，以膜的形式進行加工。特別適合製造本發明的組成物的膜的技術涉及將熔融組成物通過一具有細長形狀的模具擠出以獲得擠出條帶並且將所述擠出條帶

流延/壓延以獲得膜。條帶可以藉由穿過適當的輥壓延成一膜，該等輥可以保持在適當的溫度下，並且其速度可以調節以獲得所要求的厚度。在該模口處調節該膜的厚度。

當根據以下詳述的方法在具有約 450 μm 厚度的膜上確定時，從本發明之組成物獲得的膜較佳的是透明膜，即膜具有大於 80%、較佳的是大於 90% 的總透射率。

此外，從本發明之組成物獲得的膜較佳的是為使得限制穿過它們的光的透射、散射（負責所觀察的圖像的對比的減小）。換言之，當在具有約 450 μm 的厚度的膜上測量時，從本發明之組成物獲得的膜具有小於 35%、較佳的是小於 30% 的霧度值（如以下定義的）。

如此獲得的膜係本發明的另一個目的。

本發明之膜可以有利地以多層結構組裝。包含本發明之膜的多層結構仍然是本發明之目的。

膜用途

本發明的膜特別適合用於溫室中的光伏打模組中。該光伏打模組包括由晶體矽製成的太陽能電池。太陽能電池可以屬於被稱為“膜”太陽能電池的第二代太陽能電池（其是例如基於非晶矽、碲化鎘（CdTe）或銅銦鎵硒（selinide）（CIGS）以及其同系物的電池）或第三代電池（如有機光伏打（OPV）系統、和染料敏化太陽能電池（DSSC））。

本發明的另一個方面係包含以膜或層的形式本發明

的組成物之光伏打模組。一旦附著，該膜或層使得可能增加該太陽能電池的活性元素的絕對的光能至電能的轉化效率。它使得有可能將 UV 射線轉化成被該等活性元素吸收的可見輻射，其增加了可以使用的太陽光子的數目。

以膜或層的形式組成物可以被安置於該電池的活性元素的前面，例如直接地作為該等元素的封裝劑或者代替該電池的玻璃或者作為沉積在這種玻璃上的一個層。該電池的活性元素係一將光能轉化為電的元素。

本發明因此還涉及以膜或層的形式組成物用於增加光伏打電池的光能至電能的轉化效率之用途。

本發明還涉及用於使用光伏打電池將光能轉化成電能之方法，該方法在於在以膜或層的形式組成物的說明下增加了可以被用於將光能轉化為電的活性元素使用的太陽光子的數目。

現在將參考以下實例更詳細地說明本發明，該等實例之目的僅僅是說明性的。若任何藉由引用結合在此的專利案、專利申請案、以及公開物之揭露內容與本申請案的描述相衝突的程度到了可能導致術語不清楚，則本說明應該優先。

【圖式簡單說明】

圖 1 對應於實例 1 的改質的磷光體 MP1 之吸收光譜。

圖 2 對應於實例 1 的改質的磷光體 MP1 之發射光

譜。

圖 3 對應於藉由以下組成物的電子顯微鏡（放大率 5000）之觀察，該組成物包含乙烯/乙酸乙烯酯和該參比磷光體 P1（未改質的）。

圖 4 對應於藉由以下組成物的電子顯微鏡（放大率 5000）之觀察，該組成物包含乙烯/乙酸乙烯酯和該改質的磷光體 MP1。

【實施方式】

實例

實例 1：改質的磷光體 MP1 之製備

遵循 WO 2009/115435 A1 的實例 1 製備

Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl₁₀O₁₇ 在水中的懸浮液，其中在濕磨步驟不添加任何分散劑。用具有以下參數的中試（pilot）濕式研磨機 Labstar（NETSZCH[®]）進行研磨步驟：

表 2

Ba _{0.9} Eu _{0.1} MgAl ₁₀ O ₁₇ 在水中的濃度 (wt%)	12
研磨介質尺寸 (mm)	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ (0.4-0.6)

在 150 min 研磨之後，該磷光體的平均粒徑被發現是 d₅₀ = 290 nm（作為在水中的稀釋的分散體測量的）。它係使用 Malvern Nanosizer 測量的。

在攪拌下使用四交叉葉片式葉輪在一小時過程中將 6

g 硬脂酸鈉添加至該懸浮液（6 g 的硬脂酸鹽和 234 g 的磷光體 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 代表 2.5 wt% 的硬脂酸鈉）中。在混合之後，然後將所述懸浮液在烘箱中在 100°C 下乾燥持續一夜提供改質的磷光體 MP1。該改質的磷光體 MP1 的吸收和發射光譜在圖 1 和 2 中報導。

遵循相同的程序製備參比磷光體樣品（P1），其中在濕磨步驟不添加任何兩親劑。

實例 2：具有 MP1 並且具有 P1 的組成物之製備

使用同向旋轉雙螺杆擠出機類型 Prism 25D（直徑 16 mm 以及 25 的 L/D 比；螺杆輪廓（screw profile）：PR25.5）製備包含 90 wt% 的乙烯/乙酸乙烯酯共聚物（從杜邦公司（DuPont）可商購的包含 32 wt% 的乙酸乙烯酯的 Elvax® 150；在 $190^{\circ}\text{C}/2.16\text{ kg}$ 下 43 g/10 min 的熔體流動速率）以及 10 wt% 的該改質的磷光體 MP1 的聚合物組成物。

將該乙烯/乙酸乙烯酯共聚物和 MP1 的粒料在回轉式混合機中預混合持續 10 min，並且然後在以下表 3 中的操作條件下引入至該擠出機中。由此獲得了粒料形式的母料 MB1。

表 3

原料流動速率 (kg/h)	1.8
螺杆旋轉速度 (rpm)	250
溫度 (°C)	90

使用參比磷光體 P1 (未改質的) 製備類似的組成物 (對比 MB1) 。

實例 3：膜製備

將 402 g 之前獲得的母料與 7650 g 的純 Elvax® 150 (在最終組成物中代表 0.5 wt% 負載量的磷光體) 在 10 分鐘過程中在旋轉共混機中混合，然後使用配備有狹縫型模口 (300 mm 的寬度以及 450 至 500 微米厚) 的同向旋轉雙螺杆擠出機 Leistritz LMM 30/34 類型 (34 mm 的直徑和 25 的 L/D 比，螺杆輪廓：L16，無除氣) 擠出。表 4 報導了該等擠出參數。

表 4

原料流動速率 (kg/h)	3
螺杆旋轉速度 (rpm)	200
擠出溫度 (°C)	90
冷卻輥溫度 (°C)	10
膜輸出速度 (m/min)	0.5
膜張力 (N)	6

所獲得的該等膜具有 450 μm 的厚度。

使用 UV-VIS 分光計 Lambda 900 Perkin Elmer 測量它

們的光學特性。在從 450 至 800 nm 的範圍內測量總透射並且歸一化在 0 與 100%之間。

根據以下程序在相同的儀器上確定霧度：總透射率被記錄在 450 與 800 nm 之間（步長（step）1 nm）。漫透射率被記錄在 450 與 800 nm 之間（步長 1 nm）。

[根據以下關係確定在 524 nm 下的霧度：

$$\% \text{霧度}_{524 \text{ nm}} = \text{總透射率}(\%)_{524 \text{ nm}} / \text{漫透射率}_{524 \text{ nm}}]$$

使用配備有在 30°下定向的膜裝置的 HORIBA JOBIN YVON fluoromax 3 發光分光計確定在 UV 370 nm 激發下的本發明的膜和對比膜的光致發光產率。將該膜樣品固定在該膜裝置上並且在 370 nm 激發波長下在 390 nm 與 650 nm 之間記錄發光光譜。

將對於本發明膜所測量的值設置為 100%光致發光產率。

表 5

	本發明膜 (0.5 wt%的 MP1)	對比膜 (0.5 wt%的 P1)
總透射率 (%) 450-800 nm	92.6	86.5
霧度 (%，在 524 nm 下)	25.8	47.0
相對本發明膜的 PL (%)	100.0	21.5

表 5 中的數據示出了本發明的改質的磷光體提供了其條件係比用先前技術的磷光體獲得的膜具有更低霧度以及

更高光透射率的物品。圖 3 和 4 使得可能對比對應地未改質的和改質的磷光體在相同的聚合物中的粒子的分散。

該等膜相對於使用相同的磷光體而在表面上沒有兩親劑獲得的膜還具有更高的光致發光產率。

實例 4：光伏打模組的製備

測試了單-或多晶（polycrystalline）矽的 p-型電池：Solland 太陽能電池（16%的裸電池效率）或 Photowatt 電池（20%的裸電池效率）。

按以下方式製備模組：

- 將電連接 Ag 蓋 Cu 施加在半導體上；
- 藉由依次添加背板（基於 PVDF）、背面封裝劑（EVA 類型）和具有其觸點的半導體製備堆疊；
- 然後添加本發明之膜（寬度 30 cm；厚度 500 μm ）作為前面封裝劑；
- 添加玻璃作為前板。

一旦製備，藉由熱壓層壓方法（120°C/30 min）加工該堆疊以觸發該交聯並且使得有可能強有力地附接該等層。

模組的效率

在 Oriel 系統 IQE-200 上、在所有的裸電池上並且在所有的模組上在 300-1200 nm 之間進行 EQE（外量子效率）之測量。所測量的相對比率係： $(\text{EQE}_{\text{裸電池}} - \text{EQE}_{\text{模組}}) /$

EQE 裸電池。這個比率乘以該裸電池的絕對效率。這個操作在每個電池的三個點上完成。平均值（%）對應於所測量的模組效率的平均值。

在表 6 中，給出了用不同負載量的 MP1 由 EVA 組成的根據本發明的膜的特性。對於由 Elvax®150 組成的而沒有磷光體並且沒有交聯的膜並且對於由另一種 EVA（STR 15420，其係由 STR 公司商業化的、具有改質的固化動力學和光熱穩定性的、由 EVA 製成的光伏打封裝膜材料）組成的膜給出了相同的特性。

表 6

應用於 Photowatt 20%-之膜	膜霧度 (%)	膜的 TT (%)	模組效率平均值 (%)
由 Elvax® 150 製成的膜（其中沒有磷光體並且沒有交聯）	4	93	19.1
由 EVA STR 15420 製成的膜	7	93	17.8
在 Elvax® 150 中具有 0.5 %wt 的 MP1 的根據本發明之膜	22	90	18.4
在 Elvax® 150 中具有 0.75 %wt 的 MP1 的根據本發明之膜	31	90	18.0
在 Elvax® 150 中 1 %wt 的 MP1 的根據本發明之膜	41	89	/

TT：總透射率

改質的磷光體 MP1：EQ = 52%，d₅₀ = 290 nm

如可以看出，0.5 wt%負載量的 MP1 的根據本發明之膜的效率（18.4%）比用於由 STR 15420 製成的膜的（17.8%）更高。

還可以看出當 MP1 的負載量從 0.5 增加至 1 wt%時該膜的總透射率影響不大，其可能與該改質的磷光體的良好分散有關。

在表 7 中，給出了用不同負載量的 MP1 由 EVA 組成的根據本發明的膜的特性。對於由 Elvax®150 組成的而沒有磷光體並且沒有交聯的膜並且對於由另一種 EVA（STR 15505，其係由 STR 公司商業化的、具有改質的固化動力學和光熱穩定性的、由 EVA 製成的光伏打封裝膜材料）組成的膜給出了相同的特性。

表 7

應用於 Solland 16%的膜	膜的霧度 (%)	膜的 TT (%)	模組效率的平均值 (%)
由 Elvax® 150 製成的膜（其中沒有磷光體並且沒有交聯）	4	93	15.8
由 EVA STR 15505 製成的膜	/	/	15.3
在 Elvax® 150 中具有 0.5 %wt 的 MP1 的根據本發明之膜	22	90	15.8
在 Elvax® 150 中具有 0.75 %wt 的 MP1 的根據本發明之膜	31	90	15.7
在 Elvax® 150 中 1 %wt 的 MP1 的根據本發明之膜	41	89	/

TT：總透射率

改質的磷光體 MP1：EQ = 52%，d₅₀ = 290 nm

在此用表 7 中的結果可以描繪類似的結論。

基於該等結果，似乎具有 450 nm 厚度的本發明之膜較佳的是展示了在 524 nm 下小於 35%、較佳的是小於



30%的霧度，該霧度係根據以下關係確定的：

$$\% \text{霧度}_{524 \text{ nm}} = \text{總透射率}(\%)_{524 \text{ nm}} / \text{漫透射率}_{524 \text{ nm}},$$

總透射率和漫透射率係用 UV-VIS 分光計在從 450 至 800 nm 的範圍內用 1 nm 的步長記錄。

具有 450 nm 厚度的本發明之膜還較佳的是展示了在 450-800 nm 的範圍內大於 80%、較佳的是大於 90%的總透射率，該總透射率係用 UV-VIS 分光計在從 450 至 800 nm 範圍內用 1 nm 的步長記錄。

I675904

發明摘要

※申請案號：104125106

C09K 11/77 (2006.01)

C09K 11/64 (2006.01)

※申請日：104 年 08 月 03 日

※IPC 分類：*C09K 11/02* (2006.01)

H01L 31/04 (2014.01)

A01G 9/14 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

改質之磷光體及其組成物

Modified phosphors and compositions thereof

【中文】

描述了包含磷光體粒子和至少一種兩親劑的改質的磷光體。還描述了包含該改質的磷光體和至少一種聚合物之組成物。

【英文】

A modified phosphor is described comprising phosphor particles and at least one amphiphilic agent. Compositions comprising the modified phosphor and at least one polymer are also described.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：
無

申請專利範圍

1. 一種改質的磷光體，該改質的磷光體包含磷光體粒子和至少一種塗覆在其上的兩親劑，該改質的磷光體係選自包含至少一種選自由稀土元素、鋅和錳組成之群組的元素之磷光體並且具有：在至少一個包含在 350 nm 與 440 nm 之間的激發波長內等於或大於 40% 的外量子產率；在大於 440 nm 的波長下等於或小於 15% 的吸收；以及在包含在 440 nm 與 900 nm 之間的波長範圍內的發射光譜的最大值，

其中該至少一種兩親劑係選自由以下各項組成之群組：直鏈或支鏈的、脂肪族或芳香族的具有 10 至 50 個碳原子的可隨意地攜帶官能團的酸，以及它們的鹽和衍生物。

2. 一種改質的磷光體，該改質的磷光體包含磷光體的粒子與至少一種在其表面上的兩親劑，

其中該至少一種兩親劑係選自由以下各項組成之群組：直鏈或支鏈的、脂肪族或芳香族的具有 10 至 50 個碳原子的可隨意地攜帶官能團的酸，以及它們的鹽和衍生物。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之改質的磷光體，其中該改質的磷光體的粒子可分散於聚合物中。

4. 如申請專利範圍第 1 至 2 項中任一項之改質的磷光體，其中該磷光體係選自由以下各項組成之群組：用至少一種稀土元素和/或錳摻雜的鋁酸鹽，鎔摻雜的磷酸鹽

或鹵磷酸鹽，鎔摻雜的和/或錳摻雜的矽酸鹽，銻摻雜的稀土硼酸鹽或矽酸鹽，稀土氧硫，稀土釩酸鹽，用錳、鋅、銀和/或銅摻雜的鋅化合物。

5. 如申請專利範圍第 1 至 2 項中任一項之改質的磷光體，其中該磷光體選自以下各項的鋁酸鹽：

▪ 具有式 (Ia) 或 (Ib)： $A^1MgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ (Ia) 或 $A^1MgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+},Mn^{2+}$ (Ib)

其中 A^1 代表 Ba、Sr、或 Ca，單獨或組合，中的至少一者；

▪ 具有式 (II) 或 (IIa) 或 (IIb)：

$a(M_{1-d}M^1_dO).b(Mg_{1-e}M^2_eO).c(Al_2O_3)$ (II)；

$a(M_{1-d}Eu_dO).b(Mg_{1-e}Mn_eO).c(Al_2O_3)$ (IIa)；

$a(Ba_{1-d}M^1_dO).b(Mg_{1-e}M^2_eO).c(Al_2O_3)$ (IIb) 其中

▪ M 係至少一種選自 Ba、Sr 和 Ca 的元素；

▪ M^1 表示至少一稀土；

▪ M^2 表示 Zn、Mn 或 Co 中的至少一者；並且其中 a、b、c、d 和 e 滿足以下的關係： $0.25 \leq a \leq 2.00$ ； $0 < b \leq 2.00$ ； $3.00 \leq c \leq 9.00$ ； $0 \leq d \leq 0.40$ 並且 $0 \leq e \leq 0.60$ ；

▪ 對應於以下式之一： $BaMgAl_{10}O_{17}$ ；

$Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ ； $Ba_{0.9}Eu_{0.1}Mg_{0.6}Mn_{0.4}Al_{10}O_{17}$ ；

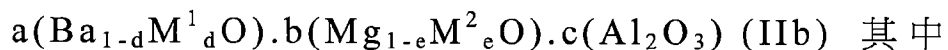
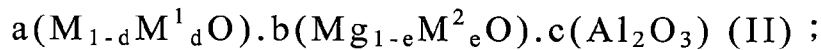
$Ba_{0.9}Eu_{0.1}Mg_{0.8}Mn_{0.2}Al_{10}O_{17}$ ；

$Ba_{0.9}Eu_{0.1}Mg_{0.95}Mn_{0.05}Al_{10}O_{17}$ ； $BaMgAl_{14}O_{23}$ ；

$Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{14}O_{23}$ ； $Ba_{0.8}Eu_{0.2}Mg_{1.93}Mn_{0.07}Al_{16}O_{27}$ 。

6. 如申請專利範圍第 5 項之改質的磷光體，其中該磷光體選自以下各項的鋁酸鹽：

▪ 具有式 (II) 或 (IIa) 或 (IIb)：



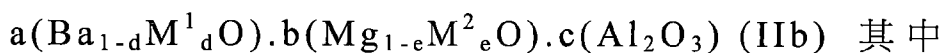
▪ M 係至少一種選自 Ba、Sr 和 Ca 的元素；

▪ M^1 表示選自 Gd、Tb、Y、Yb、Eu、Nd 或 Dy 中的至少一稀土；

▪ M^2 表示 Zn、Mn 或 Co 中的至少一者；並且其中 a、b、c、d 和 e 滿足以下的關係： $0.25 \leq a \leq 2.00$ ； $0 < b \leq 2.00$ ； $3.00 \leq c \leq 9.00$ ； $0 \leq d \leq 0.40$ 並且 $0 \leq e \leq 0.60$ 。

7. 如申請專利範圍第 6 項之改質的磷光體，其中該磷光體選自以下各項的鋁酸鹽：

▪ 具有式 (II) 或 (IIa) 或 (IIb)：



▪ M 係至少一種選自 Ba、Sr 和 Ca 的元素；

▪ M^1 表示 Eu；

▪ M^2 表示 Mn；

▪ 並且其中 a、b、c、d 和 e 滿足以下的關係： $0.25 \leq a \leq 2.00$ ； $0 < b \leq 2.00$ ； $3.00 \leq c \leq 9.00$ ； $0 \leq d \leq$

0.40 並且 $0 \leq e \leq 0.60$ 。

8. 如申請專利範圍第 1 至 2 項中任一項之呈粒子形式的改質的磷光體，該粒子具有至少 $0.10\ \mu\text{m}$ 且最多 $1.00\ \mu\text{m}$ 的平均直徑 d_{50} 。

9. 如申請專利範圍第 1 至 2 項中任一項之改質的磷光體，其中該兩親劑係選自由以下各項組成之群組：直鏈或支鏈的具有 10 至 40 個碳原子的脂肪族羧酸以及它們的鹽。

10. 如申請專利範圍第 9 項之改質的磷光體，其中該兩親劑係硬脂酸或異硬脂酸和它們的異構物以及其鹽。

11. 如申請專利範圍第 1 至 2 項中任一項之改質的磷光體，其中該至少一種兩親劑相對於該磷光體粒子的總重量係最少 0.1 wt% 且最多 10.0 wt%。

12. 一種用於製備如申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之改質的磷光體之方法，該方法包括以下步驟：在液體介質中提供磷光體粒子的組成物；將至少一種兩親劑加入該組成物中；並且去除該液體介質。

13. 一種組成物，包含如申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之改質的磷光體以及至少一種聚合物。

14. 如申請專利範圍第 13 項之組成物，其中該改質的磷光體的粒子分散於該聚合物中。

15. 如申請專利範圍第 13 或 14 項之組成物，其中該聚合物選自由以下各項組成之群組： α -烯烴均聚物和共聚物，聚縮合聚合物如聚醯胺、聚酯、聚碳酸酯、聚丙烯酸

酯，以及鹵化的聚合物如氯化 and 氟化的聚合物。

16. 如申請專利範圍第 13 或 14 項之組成物，其中該聚合物係共聚物，該共聚物包含乙烯和至少一種羧酸乙烯酯的共聚單元，更具體地僅包含乙烯和乙酸乙烯酯的共聚單元。

17. 如申請專利範圍第 16 項之組成物，其中該共聚物係交聯的。

18. 如申請專利範圍第 13 至 14 項中任一項之組成物，其中該改質的磷光體相對於該組成物之總重量係至少 0.05 wt%。

19. 如申請專利範圍第 13 至 14 項中任一項之組成物，其中：

- 該磷光體係如申請專利範圍第 4、5、6 或 7 項中所描述的鋁酸鹽；

- 該至少兩親劑係硬脂酸或異硬脂酸和它們的異構物以及其鹽；

- 該聚合物係如申請專利範圍第 16 或 17 項中所描述的共聚物，該共聚物包含乙烯和至少一種羧酸乙烯酯的共聚單元。

20. 一種膜，包含如申請專利範圍第 13 至 19 項中任一項之組成物。

21. 如申請專利範圍第 20 項之膜，該膜具有 450 μm 的厚度、展示在 524 nm 下小於 35% 的霧度，該霧度係根據以下關係確定的： $\% \text{霧度}_{524 \text{ nm}} = \text{總透射率}(\%)_{524 \text{ nm}} /$

漫透射率 $_{524\text{ nm}}$ ，該總透射率和漫透射率係用 UV-VIS 分光計在 450 至 800 nm 的範圍內用 1 nm 的步長(step)記錄。

22. 如申請專利範圍第 20 或 21 項之膜，該膜具有 450 μm 的厚度，展示了在 450-800 nm 的範圍內的大於 80%的總透射率，該總透射率係用 UV-VIS 分光計在 450 至 800 nm 的範圍內用 1 nm 的步長(step)記錄。

23. 一種光伏打裝置，包含如申請專利範圍第 13 至 19 項中任一項之組成物或者如申請專利範圍第 20 至 22 項之膜。

24. 一種溫室，包含如申請專利範圍第 13 至 19 項中任一項之組成物或者如申請專利範圍第 20 至 22 項之膜。