

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0039178 (43) 공개일자 2017년04월10일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C09K 11/77 (2006.01) C09K 11/02 (2006.01)		(71) 출원인 로디아 오퍼레이션스 프랑스 75009 파리 뒤탈 드 클리쉬 25
(52) CPC특허분류 C09K 11/7734 (2013.01) C09K 11/025 (2013.01)		(72) 발명자 뷔세트, 발레리 프랑스 에프-75015 파리 뒤탈 드 자벨 88 오리세르피, 프랑크 프랑스 에프-95100 아르장퇴유 불바르 뒤 제네랄 르클레르 17 레지당스 브르타뉴 4 르-메르시에, 티에리 프랑스 에프-93110 로스니-수-부아 뒤탈 뒤 랭 12
(21) 출원번호 10-2017-7003075		(74) 대리인 양영준, 정진일
(22) 출원일자(국제) 2015년08월03일 심사청구일자 없음		
(85) 번역문제출일자 2017년02월03일		
(86) 국제출원번호 PCT/EP2015/067855		
(87) 국제공개번호 WO 2016/020337 국제공개일자 2016년02월11일		
(30) 우선권주장 14306234.7 2014년08월04일 유럽특허청(EPO)(EP) 15305178.4 2015년02월06일 유럽특허청(EPO)(EP)		
전체 청구항 수 : 총 23 항		
(54) 발명의 명칭 개질된 인광체 및 이의 조성		

(57) 요약

인광체 입자 및 적어도 하나의 양쪽성제를 포함하는 개질된 인광체가 기재된다. 개질된 인광체 및 적어도 하나의 중합체를 포함하는 조성물이 또한 기재된다.

명세서

청구범위

청구항 1

인광체 입자 및 상기 인광체 입자 상에 코팅된 적어도 하나의 양쪽성제를 포함하는 개질된 인광체로서, 상기 개질된 인광체는 희토류 원소, 아연 및 망간으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를 함유하는 인광체 중에서 선택되고, 적어도 350 nm 내지 440 nm에 포함되는 여기 파장에 대해 40% 이상의 외부 양자 수율; 440 nm 초과와 파장에서 15% 이하의 흡수율; 및 440 nm 내지 900 nm에 포함되는 파장 범위에서의 방출 스펙트럼의 최대값을 갖는, 개질된 인광체.

청구항 2

표면 상에 적어도 하나의 양쪽성제를 가지는 인광체 입자를 포함하는 개질된 인광체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 개질된 인광체의 입자는 중합체 중에서 분산성인, 개질된 인광체.

청구항 4

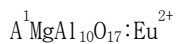
제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 인광체는 적어도 하나의 희토류 원소 및/또는 망간으로 도핑된 알루미늄산화물; 유로퓸-도핑 인산화물 또는 할로인산화물; 유로퓸-도핑 및/또는 망간-도핑 규산화물; 세륨-도핑 희토류 붕산화물 또는 규산화물; 희토류 옥시황; 희토류 바나듐산화물; 망간, 아연, 은 및/또는 구리로 도핑된 아연 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 개질된 인광체.

청구항 5

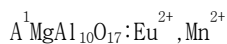
제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 인광체는 하기의 알루미늄산화물로부터 선택되는 것인, 개질된 인광체:

- 화학식 Ia 또는 화학식 Ib:

[화학식 Ia]



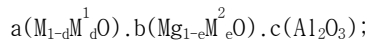
[화학식 Ib]



(식 중, A¹은 Ba, Sr 또는 Ca 중 적어도 하나를 단독으로 또는 조합하여 나타냄);

- 화학식 II 또는 화학식 IIa 또는 화학식 IIb:

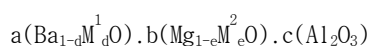
[화학식 II]



[화학식 IIa]



[화학식 IIb]



(식 중,

- M은 Ba, Sr 및 Ca로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이며;
- M^1 은 희토류, 바람직하게는 Gd, Tb, Y, Yb, Eu, Nd 또는 Dy 중 적어도 하나, 더 바람직하게는 Eu를 나타내고;
- M^2 는 Zn, Mn 또는 Co 중 적어도 하나, 바람직하게는 Mn을 나타내며; a, b, c, d 및 e는 다음의 관계를 충족 시킴: $0.25 \leq a \leq 2.00$; $0 < b \leq 2.00$; $3.00 \leq c \leq 9.00$; $0 \leq d \leq 0.40$ 및 $0 \leq e \leq 0.60$);
- 화학식 $BaMgAl_{10}O_{17}$; $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$; $Ba_{0.9}Eu_{0.1}Mg_{0.6}Mn_{0.4}Al_{10}O_{17}$; $Ba_{0.9}Eu_{0.1}Mg_{0.8}Mn_{0.2}Al_{10}O_{17}$; $Ba_{0.9}Eu_{0.1}Mg_{0.95}Mn_{0.05}Al_{10}O_{17}$; $BaMgAl_{14}O_{23}$; $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{14}O_{23}$; $Ba_{0.8}Eu_{0.2}Mg_{1.93}Mn_{0.07}Al_{16}O_{27}$ 중 하나에 대응하는 것.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 평균 직경 d_{50} 이 적어도 $0.10 \mu m$ 이고 $1.00 \mu m$ 이하인 입자 형태인, 개질된 인광체.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 양쪽성체는 선택적으로 작용기를 가지는, 선형 또는 분지형, 지방족 또는 방향족의 10 개 내지 50 개의 탄소 원자를 가지는 산 및 그들의 염 및 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 개질된 인광체.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 양쪽성체는 10 개 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 지방족 카복실산 및 그들의 염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 개질된 인광체.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 양쪽성체는 스테아르산 또는 이소스테아르산 및 이들의 이성질체 및 이들의 염인, 개질된 인광체.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 양쪽성체는 상기 인광체 입자의 총 중량에 대해 적어도 0.1 중량%이고 10.0 중량% 이하인, 개질된 인광체.

청구항 11

액체 매질 중 인광체 입자의 조성물을 제공하는 단계; 적어도 하나의 양쪽성체를 상기 조성물에 첨가하는 단계; 및 액체 매질을 제거하는 단계를 포함하는, 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 개질된 인광체의 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 개질된 인광체 및 적어도 하나의 중합체를 포함하는 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 개질된 인광체의 입자는 중합체 중에서 분산되는 것인, 조성물.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 상기 중합체는 알파-올레핀 동중중합체 및 공중중합체; 중축합 중합체, 예컨대 폴리아마이드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리알킬레이트; 및 할로겐화된 중합체, 예컨대 염소화된 중합체 및 플루오르화된 중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 조성물.

청구항 15

제12항 또는 제13항에 있어서, 상기 중합체는 에틸렌 및 적어도 하나의 카복실산 비닐 에스테르의 공중합 단위

를 포함하고, 더 구체적으로 에틸렌 및 비닐 아세테이트만의 공중합 단위를 포함하는 공중합체인, 조성물.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 공중합체는 가교되는 것인, 조성물.

청구항 17

제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 개질된 인광체는 상기 조성물의 총 중량에 대해 적어도 0.05 중량%인, 조성물.

청구항 18

제12항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

- 상기 인광체는 제4항 또는 제5항에 기재된 바와 같은 알루미늄산염이고;
- 상기 적어도 하나의 양쪽성제는 스테아르산 또는 이소스테아르산 및 이들의 이성질체 및 이들의 염이며;
- 상기 중합체는 제15항 또는 제16항에 기재된 바와 같은 에틸렌 및 적어도 하나의 카복실산 비닐 에스테르의 공중합 단위를 포함하는 공중합체인, 조성물.

청구항 19

제12항 내지 제18항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 필름.

청구항 20

제19항에 있어서, 두께가 450 nm이고, 524 nm에서 35% 미만, 바람직하게는 30% 미만의 헤이즈를 나타내며, 상기 헤이즈는 다음의 관계: $\text{헤이즈}_{524\text{ nm}} = \text{총 투과율}(\%)_{524\text{ nm}} / \text{확산 투과율}_{524\text{ nm}}$ 에 따라 결정되며, 총 투과율 및 확산 투과율은 1 nm 단계로 450 nm 내지 800 nm 범위에 걸쳐 UV-VIS 분광계에 의해 기록되는 것인, 필름.

청구항 21

제19항 또는 제20항에 있어서, 두께가 450 nm이고, 450 nm 내지 800 nm 범위에서 80% 초과, 바람직하게는 90% 초과, 총 투과율을 나타내며, 총 투과율은 1 nm 단계로 450 nm 내지 800 nm 범위에 걸쳐 UV-VIS 분광계로 기록되는 것인, 필름.

청구항 22

제12항 내지 제18항 중 어느 한 항의 조성물 또는 제19항 내지 제21항 중 어느 한 항의 필름을 포함하는 광발전 소자.

청구항 23

제12항 내지 제18항 중 어느 한 항의 조성물 또는 제19항 내지 제21항 중 어느 한 항의 필름을 포함하는 온실.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 2014년 8월 4일 및 2015년 2월 6일에 각각 출원된 유럽 특허 출원 EP 14306234.7 및 EP 15305178.4의 우선권을 주장하며, 이들의 내용은 모든 목적을 위하여 본 명세서에 전체가 참고로 포함된다. 용어 또는 표현의 명확함에 영향을 미치는 본 출원과 유럽 출원 사이에 어떠한 모순이 있는 경우에, 본 출원만을 참고하여야 한다.

[0003] 기술 분야

[0004] 본 발명은 개질된 표면을 갖는 무기 인광체, 이의 제조 및 중합체 조성물 및 물품에서 이들의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 기술적 문제

- [0006] 본 명세서에서 이후에 "인광체"로서 지칭되는 무기 인광체는 다년 동안 알려져 왔다. 잘 공지된 무기 인광체 중에서 희토류 원소와 같은 혼합된 원소의 인산염 및 알루미늄인산염이 언급될 수 있다.
- [0007] 발광 및 전자공학 분야는 현재 상당한 연구개발, 예를 들어 디스플레이, 조명 또는 마킹에서의 새로운 기법을 위한 플라즈마 시스템(디스플레이 및 램프)의 연구개발을 겪고 있다. 따라서, 그들의 발광 특성을 제외하고, 인광체는 필요한 적용분야에서 그들의 용도를 용이하게 하기 위해 구체적 형태 또는 입자 크기 특징을 가질 것이 점점 더 요구된다.
- [0008] 더 정확하게는, 얇고, 투명하며 발광성인 필름의 형태로 물질을 얻는 것이 특정 용도에서 바람직할 것이다. 이 목적을 위해, 인광체 발광 특징의 손실 없이 중합체 중에서 분산된 인광체를 갖는 것이 편리할 것이다. 온실뿐만 아니라 태양 전지판은 이들 적용 유형 중 단지 2 가지의 비제한적 예이다.
- [0009] 현재 큰 범위의 인광체의 표면을 그들의 광학적 특성을 감소시키는 일 없이 개질시킴으로써 중합체 기질 중의 그들의 분산성을 개선시킬 수 있다는 것이 발견되었다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0010] 정의

- [0011] 본 발명의 목적을 위해, 표현 "희토류 원소"는 이트륨 및 57 내지 71(57과 71을 포함함)의 원자 번호를 갖는 주기율표의 원소로 이루어진 군의 원소를 나타낸다.
- [0012] 주어진 여기 파장 λ_{exc} 에 대한 외부 양자 수율(external quantum yield: EQ)은 방출 범위 400 nm 내지 900 nm 에 걸친 인광체의 광자 방출의 적분과, 동일한 방출 범위에 걸쳐 기준의 인광체의 광자 방출의 적분 사이의 백분율로서 표현한 비로 계산하며, 상기 인광체는 둘 다 동일한 여기 파장 λ_{exc} 에서 여기된다. 광자 방출의 측정 은 조빙-이본(Jobin-Yvon) 유형의 분광형광계를 사용하여 인광체의 건조 현탁액 상에서 수행될 수 있다.
- [0013] 기준 인광체(EQ=100%)는 WO 2004/106263의 실시예 1에서 기재한 절차에 따라서 얻어진 인광체이다. 사용한 원료는 100 g의 겔당 0.157 mol의 Al을 함유하는 비표면적이 $265 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 베마이트 졸, 99.5% 질산바륨, 99% 질산마그네슘 및 2.102 mol/l의 Eu($d = 1.5621 \text{ g/ml}$)을 함유하는 질산유로퓸 용액이고, 200 ml의 베마이트 졸이 제조된다(즉, 0.3 mol의 Al). 게다가, 염 용액(150 ml)은 7.0565 g의 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; 7.9260 g의 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; 및 2.2294 g의 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 용액을 함유하였다. 최종 용적은 물을 이용하여 405 ml(즉, 2%의 Al)로 만든다. 졸을 염 용액과 혼합한 후, 최종 pH는 3.5이다. 얻어진 혼합물을 145°C의 배출구 온도로 APV® 분무 건조기에서 분무 건조한다. 건조된 분말은 900°C에서 2 시간 동안 공기 중에서 하소한다. 이렇게 얻어진 분말은 백색이다. 생성물은 화학식 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 을 가지며, 기준 인광체의 전구체이다. 전구체는 1 중량% MgF_2 (MgF_2 1 부 및 전구체 99 부)(중량 기준)와 혼합한다. 이렇게 얻어진 혼합물은 1550°C에서 4시간 동안 Ar- H_2 (5용적%) 대기 하에서 하소한다. 이어서, 하소된 생성물을 교반하면서 2 시간 동안 묽은 질산 중에서 60°C에서 세척하고 나서, 여과 후, 100°C에서 12 시간 동안 오븐에서 건조한다. 생성된 인광체는 기준 인광체이다.
- [0014] 평균 입자 직경 d_{50} 은, 어떠한 초음파 처리 없이 그리고 어떠한 분산제 없이 인광체의 묽은 현탁액(수용액 또는 용매) 상에서 수행되는 레이저 입자 크기 분석기(용적 분포)를 사용하는 레이저 회절 기법에 의해 결정될 때, 입자의 적어도 50%의 직경으로서 정의된다. 따라서 평균 입자 직경 d_{50} 은 이러한 직경의 절반 초과 및 절반 미만의 용적으로 분포를 나누는 크기이다. 수용액(예를 들어, 물) 또는 용매는, 입자가 현탁액 중에서 침강되지 않고 남아 있게 하도록 선택된다. 수용액 또는 용매는 또한, 입자가 용해되지 않고 완전하게 남아 있게 하도록 선택된다. 이 기법은, 예를 들어 d_{50} , d_{84} 및 d_{16} 과 같은 매개변수가 얻어지는 용적 중의 분포를 얻을 수 있게 한다.
- [0015] 용어 "분포 지수"는 하기의 비를 의미하는 것으로 이해되며:

- [0016] $\sigma/m = (d_{84} - d_{16})/2d_{50}$
- [0017] 여기서:
- [0018] · d_{84} 는(레이저 회절 기법에 의해 결정될 때) 입자의 84%가 d_{84} 미만의 직경을 갖는 입자의 직경이다;
- [0019] · d_{16} 은(레이저 회절 기법에 의해 결정될 때) 입자의 16%가 d_{16} 미만의 직경을 갖는 입자의 직경이다; 그리고
- [0020] · d_{50} 은 입자의 평균 직경이다.
- [0021] 용어 "흡수"는 퍼킨 엘머 람다 900(Perkin Elmer Lambda 900) 유형의 분광계 UV-가시광선(UV-VIS) 상의 확산 반사에 의해 측정하여 250 nm 내지 500 nm에 포함되는 파장 범위에 걸쳐 흡수된 광의 백분율을 지칭하기 위해 사용된다.
- [0022] 흡수는 확산 반사 스펙트럼으로부터 얻어진다. 이와 같은 스펙트럼은 동시에 작동할 수 있는 제논 램프 및 2 개의 단색광 분광기(1 개는 여기 파장에 대한 것이고, 1 개는 방출 파장에 대한 것임)를 구비한 조빙 이본 호리바(Jobin Yvon HORIBA) 플루오로맥스-3 분광기를 사용하여 기록될 수 있다. $BaSO_4$ 의 제1 반사 스펙트럼은 250 nm 내지 500 nm에서 기록된다. $BaSO_4$ 스펙트럼은 100%의 광 반사("백색"으로서 지칭됨)를 나타낸다. 블랙 카본의 제2 반사 스펙트럼은 250 nm 내지 500 nm에서 기록된다. 블랙 카본 스펙트럼은 0%의 광 반사("검정색"으로서 지칭됨)를 나타낸다. 샘플 반사 스펙트럼은 250 nm 내지 500 nm에서 기록된다. 각각의 파장에 대해, 다음의 관계를 계산한다: $A=(R_{백색} - R_{샘플})/(R_{백색} - R_{검정색})$ (이는 각각의 파장에서 흡수 스펙트럼을 나타냄).

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 실시예 1의 개질된 인광체 MP1의 흡수 스펙트럼에 대응한다.
- 도 2는 실시예 1의 개질된 인광체 MP1의 방출 스펙트럼에 대응한다.
- 도 3은 에틸렌/비닐 아세테이트 및 기준 인광체 P1(비개질)을 포함하는 조성물의 전자 현미경(배율 5000)에 의한 관찰결과에 대응한다.
- 도 4는 에틸렌/비닐 아세테이트 및 개질된 인광체 MP1을 포함하는 조성물의 전자 현미경(배율 5000)에 의한 관찰에 대응한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 배경기술
- [0025] WO 2012/032880은 하기 화학식의 무기 형광 물질을 포함하는 파장-전환 수지를 기재한다:
 $(Ba_{1-x-a}, M^I_x)(Mg_{1-y-b}, M^{II}_y)(Al_{1-z}, M^{III}_z)_{10}O_{17} : Eu_a, Mn_b$
- [0026] 입자 크기는 구체적으로 제한되지 않으며, 바람직하게는 1 nm 내지 1000 nm인 것으로 개시되어 있다. 수지의 단량체는 첨가-중합 단량체, 더 구체적으로 에틸렌 불포화 결합을 포함하는 비닐 화합물일 수 있다. WO 2012/032880은 무기 형광 물질이 친수성 구조 단위 및 소수성 구조 단위를 함유하는 비닐계 중합체 분산물로 코팅될 수 있다는 것을 개시한다.
- [0027] CN 102911612는 형광 EVA(에틸렌 비닐 아세테이트) 아교 필름을 개시한다. 형광 EVA 아교 필름의 화학식은 비닐 아세테이트 함량이 26 중량% 내지 35 중량%인 EVA, 및 중합가능한 형광 단량체를 포함하며, 여기서 중합가능한 형광 단량체는 Eu, Y, Sm, Ce, Tb, Dy, Gd, La 및 Sc의 아크릴레이트 또는 메틸아크릴레이트 또는 아크릴레이트 및 메틸아크릴레이트의 유기 금속 킬레이트 중 임의의 하나 또는 적어도 둘에 의해 형성된 혼합물이다. 형광 EVA 아교 필름의 화학식은 첨가 성분, 즉 산화물 가교제, 보조 가교제, 입체장애 아민 광 안정화제, 보조 산화 방지제, 점착제, 가소제 및 제산제를 추가로 분명히 포함할 수 있다.; 형광 EVA 아교 필름에 따라, 성분의 패키지 효율이 명백히 개선될 수 있을 뿐만 아니라 광발전 성분에 대한 자외선의 노화 작용은 크게 감소될 수 있고, 따라서, 형광 EVA 아교 필름은 다양한 광발전 성분의 패키지에 널리 사용될 수 있다.
- [0028] WO 2013/171272는 광발전 모듈용 다층 봉합재 필름을 기재한다. 이는 발광 하향이동제(downshifting agent)를 포함하는 중합체 봉합재 층을 개시한다. 유기 또는 무기 발광 하향이동제, 특히 평균 크기가 75 nm 미만인 양자

점이 개시된다.

- [0029] US 2013/0075692는 EVA, PET, PE, PP, PC, PS, PVDF 등일 수 있는 중합체 중에 분산된 "양자점" 또는 나노결정 질 유형 입자에 기반한 광방출 층을 기재한다. 양자점은 광 방출이 있기 위해서 크기가 결정적인 입자이다. 입자의 크기는 일반적으로 2 nm 내지 10 nm로 변한다(US 2013/0075692의 [0006]에서: 2 nm 내지 50 nm). 본 발명에 따른 복합재는 양자점 유형의 입자를 포함하지 않는다.
- [0030] WO 2009/115435는 발광 소자에서 또는 반투명 잉크에서 마커로서 사용될 수 있는 알루미늄 바륨 마그네슘의 서브마이크론 입자를 기재한다. 입자는 중합체 기질, 예컨대 PC, PMMA 또는 실리콘 내에 혼입될 수 있다. 따라서, 상기 출원은 본 출원의 중합체와 동일한 중합체를 기재하지 않는다. 입자의 중량 분획은 20% 내지 99%, 즉 본 발명에서 생각되는 것보다 더 큰 비율일 수 있다. 중합체에 분산된 입자를 포함하는 층의 두께는 30 nm 내지 10 μ m이다. 더 나아가, 광발전 적용분야는 언급되어 있지 않다.
- [0031] FR 2993409는 제1 흡수 파장에서 광 에너지를 흡수하고, 제1 파장보다 더 큰 제2 파장에서 에너지를 재방출하는 복수의 광학적으로 활성인 구성성분을 함유하는 투명한 기질을 기재한다. 투명한 기질은 PMMA, PVC, 실리콘, EVA 또는 PVDF로 만들어질 수 있다.
- [0032] US 4,257,676은 폴리규산염 또는 폴리인산염에 기반한 무정형 매질 중에 분산된 기저 및 여기 상태에서 상이한 값을 가지는 유한 쌍극자 모멘트를 나타내는 유기 또는 무기 형광 입자를 포함하는 광을 수집하기 위한 소자를 개시한다. 희토류 원소, 아연 또는 망간을 가지는 청구항 1항에서와 같은 개시내용 또는 인광체가 없다. 또한 필름 형태로 압출될 수 있는 중합체의 개시내용이 없다.
- [0033] WO 2008/074869는 용매 중 입자의 분산성을 개선시키기 위해 표면이 개질된 나노입자를 개시한다. 당업자는 중합체 중의 분산에 대한 언급이 없기 때문에 이 문헌을 사용하지 않을 것이다. WO 2008/074869의 표면 처리는 처리가 적용된 후에 입자가 양쪽성제로 코팅된다는 것을 언급하지 않는다. 마찬가지로, 모든 예에서, 어떠한 코팅이 있을 가능성이 없도록 용액이 얻어진다.
- [0034] US 2004/0166038은 코팅된 발광 입자를 개시한다. 코팅제는 양쪽성제가 아니다. 중합체 중의 분산은 언급되지 않는다.
- [0035] US 6,875,372는 인광체 분말을 개시한다. 인광체가 코팅될 수 있음이 개시된다. 코팅제는 유동성 매질 중의 입자의 분산물 및/또는 현탁액 중에서 도움을 주는 계면활성제를 포함하는, 예를 들어 PMMA(폴리메틸메타크릴레이트), 폴리스티렌 또는 유사한 유기 화합물과 같은 금속, 비금속 화합물 또는 유기 화합물일 수 있다.
- [0036] WO 2015/044261은 중합체 중의 인광체를 개시하지만, 인광체의 입자는 양쪽성제에 의해 개질되지 않는다.
- [0037] 이들 문헌 중 어떤 것도 본 발명에 따른 개질된 인광체를 개시하지 않는다.
- [0038] **발명의 개요**
- [0039] 본 발명의 제1 대상은 인광체 입자 및 상기 인광체 입자의 표면 상에 적어도 하나의 양쪽성제를 포함하는 개질된 인광체이다. 개질된 인광체의 입자는 적어도 하나의 양쪽성제로 코팅된다. 용어 "코팅된"은 양쪽성제가 인광체 입자의 표면 상에 있다는 것을 의미한다.
- [0040] 구현예에 따르면, 개질된 인광체의 모든 입자는 표면 상에 양쪽성제를 포함한다. 다른 구현예에 따르면, 개질된 인광체는 표면 상에 양쪽성제가 있는 입자와 함께 표면 상에 양쪽성제가 없는 입자를 포함한다. 입자 표면 상 양쪽성제의 존재는 XPS(X선 광전자 분광법; XPS를 사용하여 H 및 He를 제외한 모든 원소를 검출할 수 있음)와 같은 분석 현미경과 결합된 전자 현미경의 도움으로 결정될 수 있다.
- [0041] **양쪽성제**
- [0042] 표현 "양쪽성제"는 본 명세서에서 수불용성 탄화수소 사슬에 부착된 적어도 하나의 극성 수용성 기를 포함하는 화합물을 지칭하기 위해 사용된다. 양쪽성제의 기능은 중합체 중의 개질된 인광체 입자의 분산을 촉진시키는 것이다.
- [0043] 양쪽성제는 개질된 인광체 입자가 중합체 중에서 분산성이 되도록 선택된다. "분산성"은 개질된 인광체 입자가 중합체 중에서 잘 분산될 수 있다는 것을 의미한다. 이는 중합체 중에서, 대부분의 입자가 응집물을 형성하지 않는다는 것을 의미한다. 이는 전자 현미경에 의해 (예를 들어, 5000 배율 하에서) 관찰될 수 있다. 예를 들어, 개질된 인광체 MP1의 입자(양쪽성제는 스테아르산나트륨임)는 도 4에서 볼 수 있는 바와 같이 에틸렌-비닐 아세

테이트 공중합체에서 잘 분산될 수 있다는 것이 관찰되었다. 도 3에서, 비개질 인광체 입자는 공중합체에서 잘 분산되지 않으며, 입자가 응집물을 형성한다는 것을 관찰할 수 있다. 따라서 양쪽성체는 필름을 형성하기 위해 중합체 및 개질된 인광체를 압출한 후에 그리고 개질된 인광체 입자가 필름에서 잘 분산되는지의 여부를 전자 현미경에 의해 관찰함으로써 특정 인광체에 대해 그리고 특정 중합체에 대해 선택될 수 있다.

[0044] 적합한 양쪽성체의 비제한적 예는 선택적으로 천연이든 또는 합성이든 지방족 카복실산, 지방족 설폰산, 지방족 포스폰산, 알킬아릴설폰산 및 알킬아릴포스폰산뿐만 아니라 그들의 염 및 유도체와 같은 작용기를 가지는, 예를 들어 선형 또는 분지형, 지방족 또는 방향족의 10 개 내지 50 개의 탄소 원자를 가지는 산이다.

[0045] 적어도 하나의 양쪽성체는 10 개 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형, 지방족 또는 방향족의 카복실산 및 그들의 염으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 적합한, 비제한적 예는 톨유, 대두유, 공업용 우지, 면실유, 올레산, 리놀렌산, 스테아르산 및 그들의 이성질체, 이소스테아르산, 펠라르곤산, 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 4-하이드록시-벤조산, 2-에틸헥산산, 나프텐산, 헥손산의 지방산 및 그들의 염을 포함한다. 양쪽성체는 지방산 또는 지방산의 염의 군에서 선택될 수 있다. 더 구체적으로, 양쪽성체는 스테아르산 또는 이소스테아르산 및 그들의 이성질체일 수 있다. 양쪽성체는 또한 스테아르산 또는 이소스테아르산 및 그들의 이성질체의 염일 수 있다. 양쪽성체는 스테아르산나트륨 또는 스테아르산마그네슘 또는 이소스테아르산일 수 있다.

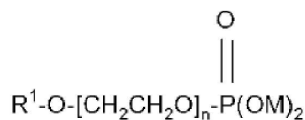
[0046] 적어도 하나의 양쪽성체는 또한 탄화수소 사슬에서 에테르 결합을 포함하는 카복실산, 예컨대 화학식 R-(CH₂CO)_n-COOH의 카복실산으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, R은 1 개 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼이다. 이와 같은 부류의 화합물의 예는, 예를 들어 H₃CO-CH₂-(CH₂CO)-CH₂-(CH₂CO)-CH₂-COOH이다.

[0047] 적어도 하나의 양쪽성체는 추가적으로 사슬에서 CF₂ 단위, 예를 들어, 화학식 R-(CF₂)_m-COOH의 부분적으로 플루오르화된 카복실산을 포함할 수 있으며, 여기서 R은 상기 정의한 바와 같고, m은 10 내지 18에 포함된다.

[0048] 카복실산 이외의 적합한 산 중에서, 도데실벤젠설폰산, 톨루엔설폰산, 톨루엔포스폰산, 라우릴설폰산, 라우릴포스폰산, 팔미틸설폰산 및 팔미틸포스폰산이 언급될 수 있다.

[0049] 본 발명의 내용 내에서, 적어도 하나의 양쪽성체는 또한 화학식 1의 폴리옥시에틸렌화된 알킬 에테르 인산염

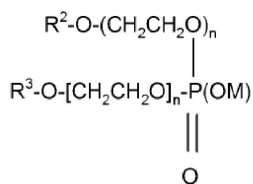
[0050] [화학식 1]



[0051]

[0052] 또는 화학식 2의 폴리옥시에틸렌화된 디알킬 인산염으로부터 선택될 수 있으며,

[0053] [화학식 2]



[0054]

[0055] 식 중,

[0056] · 화학식 1에서, R₁은 특히 2 개 내지 20 개의 탄소 원자를 함유하는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 페닐 라디칼, 알킬아릴 라디칼, 더 구체적으로는 특히 8 개 내지 12 개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 사슬을 가지는 알킬페닐 라디칼, 또는 아릴알킬 라디칼, 더 구체적으로 페닐아릴 라디칼이고; n은 0 내지 12일 수 있는 에틸렌 옥사이드 단위의 수를 나타내며; M은 수소, 나트륨 또는 칼륨을 나타낸다. 바람직하게, R₁은 헥실, 옥틸, 데실, 도데실, 올레일 또는 노닐페닐 라디칼이고;

[0057] · 화학식 2에서, 동일 또는 상이할 수 있는 R₂ 및 R₃은 특히 2 개 내지 20 개 탄소 원자를 함유하는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 페닐 라디칼, 알킬아릴 라디칼, 더 구체적으로는 특히 8 개 내지 12 개의 탄소 원자를 함

유하는 알킬 사슬을 가지는 알킬페닐 라디칼, 또는 아릴알킬 라디칼, 더 구체적으로 페닐아릴 라디칼로부터 선택되고; n 은 0 내지 12일 수 있는 에틸렌 옥사이드 단위의 수를 나타내며; M 은 수소, 나트륨 또는 칼륨을 나타낸다. 바람직하게, R_2 및 R_3 은 독립적으로 기타 다른 핵실, 옥틸, 데실, 도데실, 올레일 또는 노닐페닐 라디칼로부터의 하나이다.

[0058] 이 유형의 양쪽성제의 주목할 만한 예는 폴리옥시에틸렌 알킬에테르 인산염(여기서, 알킬에테르 모이어티는 8 개 내지 10 개의 탄소 원자를 가짐); 폴리옥시에틸렌 트리데실 에테르 인산염; 폴리옥시에틸렌 올레오데실 에테르 인산염; 폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에테르 인산염; 폴리옥시에틸렌 노닐 에테르 인산염이다.

[0059] 적어도 하나의 양쪽성제는 화학식 3: $R_4-(OC_2H_4)_p-O-R_5$ 의 폴리옥시에틸렌화된 알킬 에테르 카복실레이트로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 여기서 R_4 는 특히 4 개 내지 20 개의 탄소 원자를 함유할 수 있는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼이고; p 는 1 내지 20, 통상적으로 2 내지 16, 바람직하게는 3 내지 12의 정수이며; R_5 는 카복실산 잔기, 예컨대 $-CH_2COOH$ 이다.

[0060] 본 발명의 유리한 구현예에서, 적어도 하나의 양쪽성제는 10 개 내지 40 개의 탄소 원자를 가지고, 바람직하게는 10 개 내지 30 개의 탄소 원자를 가지며, 더 바람직하게는 12 개 내지 25 개의 탄소 원자를 가지고, 훨씬 더 바람직하게는 14 개 내지 20 개의 탄소 원자를 가지는 선형 또는 분지형 지방족 카복실산, 및 이들의 염으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0061] 특히 유리한 구현예에서, 적어도 하나의 양쪽성제는 스테아르산, 그의 이성질체 및 그들의 염, 예를 들어 알칼리 금속염으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 이는 스테아르산 또는 이소스테아르산 및 이성질체 및 이들의 염일 수 있다. 이는 스테아르산나트륨 또는 스테아르산마그네슘 또는 이소스테아르산일 수 있다.

[0062] 구현예에 따르면, 양쪽성제는 비수용성 중합체 분산물, 특히 적어도 하나의 비닐 화합물을 중합함으로써 얻어진 친수성 구조 단위 및 소수성 구조 단위를 함유하는 비수용성 분산물이 아니다.

[0063] 개질된 인광체는 통상적으로 인광체 입자의 총 중량에 대해 적어도 하나의 양쪽성제 적어도 0.1 중량%, 바람직하게는 적어도 0.5 중량%, 더 바람직하게는 적어도 0.7 중량%를 함유한다(즉, 개질된 인광체 입자의 100 부에 대해, 양쪽성제의 양은 0.1 부, 바람직하게는 적어도 0.5 부, 더 바람직하게는 적어도 0.7 부이다). 인광체 입자 상에 코팅된 적어도 하나의 양쪽성제의 양은 일반적으로 인광체 입자의 총 중량에 대해 10.0 중량%를 초과하지 않고, 더 통상적으로는 이는 7.0 중량%를 초과하지 않으며, 바람직하게는 이는 5.0 중량%를 초과하지 않는다.

[0064] 인광체

[0065] 임의의 종류의 무기 인광체는 본 발명의 개질된 인광체를 제조하기 위해 사용될 수 있다. 특히 본 발명에 적합한 무기 인광체는 희토류 원소, 아연 및 망간으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를 함유하는 것이다.

[0066] 유리하게는, 인광체는 희토류 원소, 아연 및 망간으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를 함유하고, 하기를 갖는 해당 인광체 중에서 선택된다:

[0067] · 적어도 350 nm 내지 440 nm에 포함되는 여기 파장에 대해 40% 이상의 외부 양자 수율;

[0068] · 440 nm 초과 파장에서 15% 이하의 흡수율; 및

[0069] · 440 nm 내지 900 nm에 포함되는 파장 범위에서 방출 스펙트럼의 최대값.

[0070] 인광체는 통상적으로 적어도 350 nm 내지 440 nm에 포함되는 여기 파장에 대해, 적어도 40%, 바람직하게는 적어도 50%의 외부 양자 수율을 가진다.

[0071] 인광체는 UV에서 잘 흡수하고, 가시광선(440 nm 내지 700 nm)에서 거의 또는 전혀 흡수하지 않는다. 인광체는 440 nm 초과 파장에서 15% 이하, 통상적으로 10% 미만, 바람직하게는 5% 미만, 더 바람직하게는 3% 미만의 흡수율을 가진다.

[0072] 인광체의 방출 스펙트럼의 최대값은 440 nm 내지 900 nm에 포함되고, 바람직하게는 500 nm 내지 900 nm에 포함되는 파장 범위에서이다.

[0073] 개질된 인광체의 광학 특성은 인광체 입자 상에 코팅된 적어도 하나의 양쪽성제의 존재에 의해 개질되지

않는다. 따라서, 개질된 인광체는 동일한 외부 양자 수율, 흡수 및 방출 특성, 및 더 일반적으로는 인광체와 동일한 광학 특성을 특징으로 한다.

[0074] 인광체는 적어도 하나의 희토류 원소 및/또는 망간으로 도핑된 알루미늄산염으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 적합한 알루미늄산염은 하기 화학식 Ia 또는 화학식 Ib의 것이며,

[0075] [화학식 Ia]

[0076] $A^1MgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$

[0077] [화학식 Ib]

[0078] $A^1MgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}, Mn^{2+}$

[0079] 식 중, A¹은 Ba, Sr 또는 Ca 중 적어도 하나를 단독으로 또는 조합으로 나타낸다.

[0080] 표현 " $A^1MgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ ", 및 내용 전체적으로 그의 유의어는 유로퓸 도핑 알루미늄산마그네슘 화합물을 나타내기 위해 본 명세서에서 사용된다. 대표적인 알루미늄산염의 예는, 예를 들어 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 및 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}, Mn^{2+}$ 이다.

[0081] 대안적인 알루미늄산염은 하기 화학식 II의 것일 수 있으며,

[0082] [화학식 II]

[0083] $a(M_{1-d}M_d^1O).b(Mg_{1-e}M_e^2O).c(Al_2O_3)$

[0084] 식 중,

[0085] · M은 Ba, Sr 및 Ca로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이고;

[0086] · M¹은 희토류, 바람직하게는 Gd, Tb, Y, Yb, Eu, Nd 또는 Dy 중 적어도 하나, 더 바람직하게는 Eu를 나타내며;

[0087] · M²은 Zn, Mn 또는 Co 중 적어도 하나, 바람직하게는 Mn을 나타내고; a, b, c, d 및 e는 다음의 관계를 충족시킨다: $0.25 \leq a \leq 2.00$; $0 < b \leq 2.00$; $3.00 \leq c \leq 9.00$; $0 \leq d \leq 0.40$ 및 $0 \leq e \leq 0.60$.

[0088] 바람직하게는 알루미늄산염은 화학식 IIa

[0089] [화학식 IIa]

[0090] $a(M_{1-d}Eu_dO).b(Mg_{1-e}Mn_eO).c(Al_2O_3)$

[0091] (식 중: M, a, b, c, d 및 e는 상기 정의한 바와 같다);

[0092] 또는 화학식 IIb

[0093] [화학식 IIb]

[0094] $a(Ba_{1-d}M_d^1O).b(Mg_{1-e}M_e^2O).c(Al_2O_3)$

[0095] (식 중: M¹은 상기 정의한 바와 같고, 바람직하게는 Eu이며; M², a, b, c, d 및 e는 상기 정의한 바와 같다)

[0096] 의 것으로부터 선택된다.

[0097] 더 바람직하게, 인광체는 화학식 IIb의 알루미늄산염 중에서 선택되는 알루미늄산염이다. 특히, 인산염은 상기 화학식 IIb를 충족시킬 수 있으며, 이때 $a = b = 1.00$ 이고, $c = 5.00$ 이다. 대안적으로, 인광체는 상기 화학식 IIb를 충족시킬 수 있으며, 이때 $a = b = 1.00$ 이고, $c = 7.00$ 이다. 또한 대안적으로, 인광체는 상기 화학식 IIb를 충족시킬 수 있으며, 이때 $a = 1.00$; $b = 2.00$ 이고 $c = 8.00$ 이다. 다른 구현예에 따르면, $e = 0$ 이다. 다른 구현예에 따르면, $d = 0.1$ 이다. 다른 구현예에 따르면, $0.09 \leq d \leq 0.11$ 이다. 알루미늄산염은 실시예 1로부터의 알

루민산염일 수 있다.

[0098] 적합한 알루미늄산염으로 언급될 수 있는 주목할 만한 예는 하기 화학식의 알루미늄산염을 포함한다: $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$; $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$; $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Mg}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$; $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Mg}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$; $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Mg}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$; $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}$; $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{14}\text{O}_{23}$; $\text{Ba}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Mg}_{1.93}\text{Mn}_{0.07}\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$.

[0099] 레이저 입자 크기 분석기(용적 분포)를 사용하는 레이저 회절 기법에 의해 결정된 80 nm 내지 300 nm, 바람직하게는 80 nm 내지 200 nm, 훨씬 더 바람직하게는 100 nm 내지 200 nm에 포함되는, 평균 입자 크기 d_{50} 을 가지는 상기 상술한 바와 같은 알루미늄산염은 WO 2009/115435에 따라 제조될 수 있다.

[0100] WO 2009/115435의 교시에 따라 제조된 알루미늄산염의 구성성분 입자에는 그들의 단일 결정 특징이 있다. 그들의 단일 결정 특징의 결과로서, 본 발명의 알루미늄산염 입자는 잘 분리된 개개의 형태로 존재한다. 입자 응집물은 전혀 없거나 거의 없다. 입자의 이런 양호한 개별화는 레이저 회절 기법에 의해 측정된 d_{50} 과, 투과 전자 현미경(TEM)에 의해 얻어진 이미지로부터 측정된 d_{50} 을 비교함으로써 입증될 수 있다. 투과 전자 현미경을 사용하여 800 000까지의 범위로 확대할 수 있다. 상기 방법의 원칙은 현미경 하에서, 다양한 영역(약 10 개)을 시험하고, 지지체 상에 침착된 250 개 입자의 치수를 측정하며(예를 들어, 지지체 상에 입자의 현탁액을 침착시키고 용매가 증발되도록 방치한 후), 한편으로 이들 입자가 구형 입자가 되는지를 고려하는 것으로 이루어진다. 입자는 그의 둘레의 적어도 절반이 정해질 때 확인가능한 것으로 판단된다. TEM 값은 입자의 원주를 정확하게 재생성하는 원의 직경에 대응한다. 사용가능한 입자의 확인은 ImageJ, Adobe Photoshop 또는 분석 소프트웨어를 사용함으로써 수행될 수 있다. 상기 방법에 의해 입자 크기를 측정된 후에, 입자의 누적 입자 크기 분포는 그것으로부터 추론되는데, 이는 0 nm 내지 500 nm 범위의 몇몇 입자 크기 범주로 재그룹화되고, 각각의 범주의 폭은 10 nm가 된다. 각각의 범주에서 입자의 수는 입자 크기 분포를 수에 의해 나타내기 위한 기본 데이터이다. TEM 이미지 상에서 계수화된 입자의 50%(수에 의해)가 이 값보다 더 작은 직경을 갖도록 TEM 값은 중앙값 직경이다. 여기서 또한, 이들 두 기법에 의해 얻어진 값은 동일한 차수의 (d_{50} 값/TEM 값) 비를 가지며, 따라서, 이 비는 2 미만, 더 구체적으로 1.5 이하이다.

[0101] 인광체는 또한 유로퓸-도핑 인산염, 예를 들어 화학식 III: $\text{A}^2\text{BPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 의 인산염으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 여기서 A^2 는 단독으로 또는 조합하여 Li, Na, K 중 적어도 하나로부터 선택되고, B는 단독으로 또는 조합하여 Ba, Sr, Ca 중 적어도 하나로부터 선택된다. 이러한 종류의 인산염의 비제한적 예는 $\text{LiCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 및 $\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 이다.

[0102] 인광체는 화학식 IV: $\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Tb}_z\text{PO}_4$ 의 희토류 인산염으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 여기서 x, y 및 z는 합 $x+y+z$ 가 1이고 y 및 z 중 적어도 하나가 0이 아니도록 하는 것이다.

[0103] x 및 y 중 적어도 하나가 화학식 IV에서 0이 아니라면, 바람직하게 z는 0.50 이하이고; z는 0.05 내지 0.20, 더 구체적으로는 0.10 내지 0.20일 수 있다. x는 더 구체적으로는 0.40 내지 0.95일 수 있다.

[0104] 다음의 인산염이 예로서 언급될 수 있다: $\text{La}_{0.44}\text{Ce}_{0.43}\text{Tb}_{0.13}\text{PO}_4$, $\text{La}_{0.57}\text{Ce}_{0.29}\text{Tb}_{0.14}\text{PO}_4$, $\text{La}_{0.56}\text{Ce}_{0.30}\text{Tb}_{0.14}\text{PO}_4$, $\text{La}_{0.94}\text{Ce}_{0.06}\text{PO}_4$, $\text{Ce}_{0.67}\text{Tb}_{0.33}\text{PO}_4$.

[0105] 인광체는 또한 화학식 V: $\text{A}^3(\text{PO}_4)_3\text{X}:\text{Eu}^{2+}$ 의 것과 같은 유로퓸-도핑 할로 인산염 중에서 선택될 수 있으며, 여기서 A^3 는 단독으로 또는 조합하여 Ba, Sr, Ca 중 적어도 하나를 나타내고, X는 OH, F 또는 Cl이다. 적합한 할로 인산염의 예는 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 및 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 이다.

[0106] 유로퓸-도핑 및/또는 망간-도핑 규산염은 또한 본 발명에서 인광체로서 적합하게 사용될 수 있다.

[0107] 이들 규산염은 다음의 일반 화학식 VIa 내지 VIIi를 가질 수 있으며,

[0108] [화학식 VIa]

- [0109] A^4MgSiO_4
- [0110] [화학식 VIb]
- [0111] $A^4MgSiO_4:Eu^{2+}$
- [0112] [화학식 VIc]
- [0113] $A^4MgSiO_4:Eu^{2+}, Mn^{2+}$
- [0114] [화학식 VId]
- [0115] $A^4_3MgSi_2O_8$
- [0116] [화학식 VIe]
- [0117] $A^4_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}$
- [0118] [화학식 VIf]
- [0119] $A^4_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}, Mn^{2+}$
- [0120] [화학식 VIg]
- [0121] $A^4_2MgSi_2O_7$
- [0122] [화학식 VIh]
- [0123] $A^4_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$
- [0124] [화학식 VIi]
- [0125] $A^4_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}, Mn^{2+}$
- [0126] 식 중, A^4 는 Ba, Sr, Ca 중 적어도 하나로부터 선택된다.
- [0127] 적합한 규산염의 예는 표 1에 제공되어 있다.

표 1

[0128]	흡수율 최대값(%)	방출(nm)
$Ba_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}$	80	440
$Ba_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}, Mn^{2+}$	80	438 내지 620
$Ba_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$	100	505
$BaMg_2Si_2O_7:Eu^{2+}, Mn^{2+}$	100	430 내지 700

- [0129] 규산염 중에서 WO 2004/044090에 개시된 화합물이 언급될 수 있다. 적합한 화합물은 화학식 VIj를 특징으로 하며,
- [0130] [화학식 VIj]
- [0131] $Ba_{3(1-x)}Eu_{3x}Mg_{1-y}Mn_ySi_2O_8$
- [0132] 식 중, x 및 y는 다음의 관계를 충족시킨다: $0 < x \leq 1.0$; $0 < y \leq 0.3$ 및 $x+y \leq 1.2$. 더 구체적으로, x 및

y는 다음의 관계를 충족시킨다: $0.0001 \leq x \leq 0.25$ 및 $0.0001 \leq y \leq 0.25$; 또는 $0.01 \leq x \leq 0.25$ 및 $0.01 \leq y \leq 0.25$.

- [0133] 세륨-도핑 희토류 붕산염 또는 규산염이 또한 본 발명의 인광체로서 사용될 수 있다.
- [0134] 적합한 붕산염은 통상적으로 일반 화학식 VII: $\text{LnBO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 또는 $\text{LnBO}_3:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 또는 $\text{LnBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (여기서, Ln은 La, Gd, Y, Lu 중 적어도 하나임), 예컨대 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 를 따른다.
- [0135] 적합한 규산염은 통상적으로 일반 화학식 VIII: $\text{Ln}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 를 따르며, 여기서 Ln은 La, Gd, Y, Lu 중 적어도 하나이다.
- [0136] 추가적으로, 적합한 인광체는 화학식 IX: $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 의 희토류 옥시황 중에서 선택될 수 있으며, 여기서 Ln은 La, Gd, Y, Lu를 나타낸다. 이와 같은 인광체의 주목할 만한 예는 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 이다.
- [0137] 화학식 Xa 또는 Xb의 희토류 바나듐산염이 또한 본 발명에서 인광체로서 사용될 수 있다: 화학식 Xa $\text{LnVO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Bi}^{3+}$, 화학식 Xb $\text{Ln}'\text{PVO}_4$ (여기서, Ln은 La, Gd, Y, Lu 중 적어도 하나이고, Ln'은 적어도 하나의 희토류 원소임). 이와 같은 인광체의 적합한 예는 예를 들어 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ 이다.
- [0138] 추가적인 적합한 인광체는 망간, 아연, 은 및/또는 구리로 도핑된 아연 화합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 주목할 만한 예는 $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$, $\text{ZnS}:\text{Ag,Cu}$ 및 $\text{ZnO}:\text{Zn}$ 이다.
- [0139] 상기 상술한 바와 같은 인광체는 공지된 절차에 따라서 제조될 수 있다. 인광체에 대해 상기 상술한 화학적 특성의 모든 선호도는 본 발명의 개질된 인광체에 대해 동일하게 적용된다.
- [0140] 본 발명의 인광체는 입자 형태이다. 인광체는 특정 크기 및 크기 분포를 특징으로 한다. 인광체의 입자는 통상적으로 평균 직경 d_{50} 이 $1.00 \mu\text{m}$ 미만인 것을 특징으로 한다. 평균 입자 직경 d_{50} 은 통상적으로 $0.80 \mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 $0.60 \mu\text{m}$ 이하, 더 바람직하게는 $0.50 \mu\text{m}$ 이하이다. 평균 직경 d_{50} 은 일부 예에서 $0.50 \mu\text{m}$ 이하일 수 있다. 평균 입자 직경 d_{50} 은 통상적으로 적어도 $0.01 \mu\text{m}$, 바람직하게는 적어도 $0.05 \mu\text{m}$, 더 바람직하게는 적어도 $0.10 \mu\text{m}$, 훨씬 더 구체적으로는 적어도 $0.20 \mu\text{m}$ 이다.
- [0141] 통상적으로, 인광체 입자는 좁은 입자 크기 분포를 가지며, 더 정확하게 상기 입자의 분포 지수는 1.0 이하, 바람직하게는 0.7 이하, 훨씬 더 바람직하게는 0.5 이하일 수 있다.
- [0142] 인광체는 평균 입자 직경 d_{50} 이 $1.00 \mu\text{m}$ 미만 그리고 통상적으로는 적어도 $0.01 \mu\text{m}$; 더 구체적으로는, $0.80 \mu\text{m}$ 미만 그리고 적어도 $0.20 \mu\text{m}$ 를 나타낼 수 있다.
- [0143] 중합체 중의 양호한 분산을 촉진시키기 위해 그리고 필름의 헤이즈를 감소시키기 위해 개질된 인광체의 크기 및 분포를 제어하는 것은 중요하다. 인광체의 크기 및 크기 분포의 특징은 개질된 인광체에 대해 동일하게 적용된다. 이와 같은 특징의 측정은 적절한 용매 중에서 레이저 회절 기법(용적 분포)에 의해 실행된다(정의 참조). 예를 들어, 개질된 인광체 MP1의 경우에, 입자가 침강되지 않고 현탁액 중에 남아있는 적합한 용매는 이소파라(Isopar)[®]와 같은 이소파라핀 용매일 수 있다.
- [0144] 본 발명의 유리한 구현예에서, 개질된 인광체는 하기를 특징으로 한다:
- [0145] · $1.00 \mu\text{m}$ 미만 그리고 통상적으로는 적어도 $0.01 \mu\text{m}$; 더 구체적으로는, $0.80 \mu\text{m}$ 미만 그리고 적어도 $0.20 \mu\text{m}$ 의 평균 입자 직경 d_{50} ;
- [0146] · 적어도 350 nm 내지 440 nm 에 포함되는 여기 파장에 대해 40% 이상의 외부 양자 수율;
- [0147] · 440 nm 초과 파장에서 15% 이하의 흡수율; 및
- [0148] · 440 nm 내지 900 nm 에 포함되는 파장 범위에서 방출 스펙트럼에서의 최대값.
- [0149] 개질된 인광체는 통상적으로 고체 미립자의 형태이며, 입자는 상기 정의한 바와 같은 크기 및 크기 분포를 가진

다. 개질된 인광체 및 액체 매질을 포함하는 액체 조성물은 적합한 액체 중에 개질된 인광체를 분산시킴으로써 얻을 수 있다.

[0150] 개질된 인광체의 제조

[0151] 본 발명의 개질된 인광체는 통상적으로 무기 입자의 코팅을 위한 임의의 적합한 방법에 따라서 제조될 수 있다. 사용가능한 방법은 실시예 1에 개시된 것이다("개질된 인광체 MP1의 제조").

[0152] 본 발명의 제1 구현예에 따르면, 개질된 인광체는 공정에 따라 제조될 수 있으며, 여기서 적어도 하나의 양쪽성체는 인광체의 건조 입자에 첨가된다. 인광체의 건조 입자와 양쪽성체를 함유하는 액체를 혼합하기 위해 이용가능한 혼합 장비는 당업자에 의해 공지되어 있다. 적어도 하나의 양쪽성체가 액체일 때, 양쪽성체 및 적합한 용매를 포함하는 액체 조성물 또는 순수한 양쪽성체를 사용하여 첨가가 수행될 수 있다. 양쪽성체가 고체일 때, 인광체 입자에의 첨가를 수행하기 전에 적합한 용매 중에 고체를 용해시키는 것이 바람직하다. 용매는 통상적으로 양쪽성체를 용해시킬 수 있고, 코팅 공정의 종료시에 최종 생성물로부터 용이하게 제거될 수 있으며, 인광체 입자를 용해시키지 않는 용매 중에서 통상적으로 선택될 것이다. 양쪽성체가 고체일 때, 또한 코팅 공정의 종료시에 최종 생성물로부터 용이하게 제거될 수 있고 인광체 입자를 용해시키지 않는 용매 중 양쪽성체의 미세 입자의 분산물을 사용할 수 있다.

[0153] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 개질된 인광체는, 액체 매질 중 인광체 입자의 조성물을 제공하는 단계; 적어도 하나의 양쪽성체를 상기 조성물에 첨가하는 단계; 및 액체 매질을 제거하고 건조시키는 단계를 포함하는 공정에 따라서 제조될 수 있다. 크로스 블레이드 임펠러를 사용함으로써 혼합을 실행할 수 있다.

[0154] 액체 매질은 통상적으로 당업자에게 잘 공지된 기능을 사용하여 인광체 입자의 특성 및 적어도 하나의 양쪽성체의 특성에 기반하여 선택된다.

[0155] 공정의 유리한 구현예에서, 적어도 하나의 양쪽성체는 인광체의 원하는 입자 크기를 제공하기 위해 수행되는 습식 분쇄 동안 액체 매질 중 인광체 입자의 조성물에 첨가된다. 습식 분쇄 단계는 일반적으로 수중에서 또 다른 단계는 물/용매 혼합물 중에서 또는 유기 용매 중에서 수행된다. 습식 분쇄 단계는 당업자에게 잘 공지된 조건 하에서 수행된다.

[0156] 적어도 하나의 양쪽성체는 적합한 양의 적어도 하나의 양쪽성체를 분쇄 중인 인광체에 첨가함으로써 습식 분쇄 단계 동안 인광체에 첨가된다. 적어도 하나의 양쪽성체는 이와 같이, 고체로(예를 들어, 스테아르산나트륨으로) 또는 액체 형태로(예를 들어, 이소스테아르산), 또는 상기 정의한 바와 같은 적합한 용매 중의 용액으로서 첨가될 수 있다. 따라서 습식 분쇄 단계 동안 용매의 선택은 인광체와 적어도 하나의 양쪽성체 둘 다와 함께 상기 용매의 적합성을 고려하여 수행될 것이다.

[0157] 양쪽성체는 인광체 입자가 양쪽성체에 의해 모두 코팅된다는 것을 보장하기 위해 점진적으로 첨가될 수 있다.

[0158] 인광체와 양쪽성체의 혼합 단계의 종료시, 혼합물은 사용되었을 수 있는 임의의 미량의 용매 또는 물을 제거하기 위해 건조될 수 있다. 미량의 용매 또는 물을 제거하기 위한 지속기간 및 온도는 사용되는 용매의 유형 및 또한 사용되는 양쪽성체의 유형에 의존한다.

[0159] 개질된 인광체 및 중합체를 포함하는 조성물

[0160] 본 발명의 개질된 인광체는 선행 기술 물질보다 발광 특성 및 더 양호한 투명도를 갖는 물질을 유리하게 제공하기 위해 중합체에 혼입될 수 있다는 것이 발견되었다. 더 양호한 투명도는 중합체 중의 개질된 인광체 입자의 양호한 분산을 통해 달성된다.

[0161] 따라서, 본 발명의 추가 대상은 본 발명의 개질된 인광체 및 중합체를 포함하는 조성물이다. 따라서 본 발명은 또한 적어도 하나의 양쪽성체가 존재하는 표면 상에서, 적어도 하나의 중합체 중에 분산된 인광체 입자를 포함하는 조성물에 관한 것이다. 인광체는 개시된 모든 구현예 및 변형에서 상기 개시한 바와 같다. 양쪽성체는 개시된 모든 구현예 및 변형에서 상기 개시한 바와 같다.

[0162] 조성물 중 중합체의 특성은 특히 제한되지 않는다. 구현예에 따르면, 중합체(또는 중합체의 혼합물)는 필름 형태로 압출되도록 적합화되어 있다.

[0163] 중합체(Pol1)는 알파-올레핀 동중중합체 및 공중중합체, 증축합 중합체, 에컨대 폴리아마이드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 및 할로젠화된 중합체, 에컨대 염소화된 및 플루오로화된 중합체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

- [0164] 알파-올레핀 동중중합체 및 공중합체 중에서, 에틸렌 동중중합체, 프로필렌 동중중합체, 에틸렌/프로필렌 공중합체, 에틸렌/1-부텐 공중합체, 에틸렌/1-헥센 공중합체, 에틸렌/1-옥텐 공중합체, 프로필렌/1-옥텐 공중합체, 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌/(메트)아크릴산 공중합체, 중화 에틸렌/(메트)아크릴산 공중합체가 언급될 수 있다.
- [0165] 적합한 알파-올레핀 동중중합체 및 공중합체는, 예를 들어 적어도 하나의 작용기를 보유하는 하나 이상의 에틸렌계 불포화된 단량체로 비작용화된 중합체를 그래프팅함으로써 작용화될 수 있다. 적합한 그래프팅제는, 예를 들어: 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 메틸비닐 케톤, 불포화 2카복실산, 이들의 에스테르 및 이들의 무수물, 예를 들어 말레인 무수물; 아크릴산 및/또는 메타크릴산 및 이들의 에스테르이다.
- [0166] 적합한 폴리에스테르 중에서, 에틸렌 글리콜 및 프탈산, 예를 들어 테레프탈산 또는 이소프탈산으로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 해당 폴리에스테르가 언급될 수 있다.
- [0167] 할로겐화된 중합체 중에서, 플루오르화된 중합체, 특히 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 플루오르화된 단량체로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 중합체가 언급될 수 있다. 적합한 에틸렌계 불포화 플루오르화된 단량체의 비제한적 예는 하기와 같다:
- [0168] · C_2-C_8 플루오로플루오로올레핀, 예컨대 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 펜타플루오로프로필렌, 및 헥사플루오로이소부틸렌;
- [0169] · C_2-C_8 수소화된 플루오로올레핀, 예컨대 비닐 플루오라이드, 1,2-디플루오로에틸렌, 비닐리텐 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌;
- [0170] · 화학식 $CH_2=CH-R_{f0}$ 의 플루오로알킬에틸렌(여기서, R_{f0} 는 C_1-C_6 플루오로알킬 또는 하나 이상의 에테르기를 갖는 C_1-C_6 플루오로옥시알킬임);
- [0171] · 클로로트리플루오로에틸렌과 같은 클로로-및/또는 브로모-및/또는 요오도- C_2-C_6 플루오로올레핀;
- [0172] · 화학식 $CF_2=CFOR_{f1}$ 의 플루오로알킬비닐에테르(여기서, R_{f1} 은 C_1-C_6 플루오로알킬, 예를 들어, $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$ 임).
- [0173] 적합한 플루오르화된 중합체의 주목할 만한 예는 비닐리텐 플루오라이드의 중합체, 에틸렌/클로로트리플루오로에틸렌 공중합체뿐만 아니라, 에틸렌/테트라플루오로에틸렌 공중합체이다.
- [0174] 알파-올레핀 공중합체 중에서, 에틸렌 및 적어도 하나의 카복실산 비닐 에스테르의 공중합 단위를 포함하는 공중합체가 언급될 수 있다. 카복실산 비닐 에스테르의 예로서, 비닐 아세테이트, 비닐 베르세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트 또는 비닐 말레이트가 언급될 수 있다. 비닐 아세테이트가 바람직하다. 공중합체는 에틸렌과 비닐 아세테이트만의 단위를 포함할 수 있다. 공중합체는 단량체로서 카복실산 비닐 에스테르 5 중량% 내지 40 중량% 및 에틸렌 60 중량% 내지 95 중량%를 포함할 수 있다. 더 구체적으로, 공중합체는 단량체로서, 카복실산 비닐 에스테르 10 중량% 내지 35 중량% 및 에틸렌 65 중량% 내지 90 중량%를 포함할 수 있다. 광학적 및 기계적 특성의 양호한 균형을 위해 가장 바람직하게는, 공중합체는 단량체로서 카복실산 비닐에스테르 25 중량% 내지 35 중량% 및 에틸렌 65 중량% 내지 75 중량%를 포함할 수 있다.
- [0175] 공중합체는 0.1 g/10 분 내지 300 g/10 분(190°C/2.16 kg에서 ASTM D 1238), 또한 더 구체적으로는 0.5 g/10 분 내지 50 g/10 분의 범위에서 용융 유동 지수(MFR)를 가질 수 있다. EVA 공중합체의 예는 실시예 2의 EVA 또는 비닐 아세테이트 33 중량%를 포함하고 MFR가 45 g/10 분인 EVA일 수 있다.
- [0176] 조성물이 에틸렌 및 적어도 하나의 카복실산 비닐 에스테르의 공중합체에 기반할 때, 조성물은 또한 공중합체를 가교시킬 수 있는 가교제로서 적어도 하나의 유기 퍼옥사이드를 추가로 포함할 수 있다. 조성물이 필름의 형태일 때, 가교는, 높은 투명도를 유지하면서, 필름의 접착 강도, 내습성 및 관입 저항을 증가시킬 수 있다. 따라서 용어 "중합체"는 또한 "가교된 중합체"를 포함한다.
- [0177] 유기 퍼옥사이드는 바람직하게 적어도 110°C의 온도에서 분해된다. 공중합체의 가공 조건이 상당히 변경되지 않도록 퍼옥사이드 및 퍼옥사이드의 양이 선택된다. 예를 들어, 공중합체가 압출될 때, 퍼옥사이드 및 퍼옥사이드의 양은 압출 조건(구역 온도, 압출기의 특성, 회전 속도,...)이 가교제 없이 공중합체에 대해 사용된 압출 조건에 비해 상당히 변화되지 않도록 선택된다. 유기 퍼옥사이드의 예는 2,5-디메틸헥산-2,5-디하이드로퍼옥사이드,

2,5-디메틸-2,5-디-tert-부틸페옥시)헥산, 3-디-tert-부틸페옥사이드, 디쿠틸페옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(2-에틸헥산오일페옥시)헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(tert부틸페옥시)헥산, tert-부틸쿠틸프록사이드, (알파),(알파)'-비스(tert-부틸페옥시이소프로필)벤젠, (알파),(알파)'비스tert부틸페옥시)디이소프로필벤젠, n-부틸-4,4-비스(tert-부틸페옥시)부탄, 2,2-비스-tert-부틸페옥시)부탄, 1,1-비스(tert-부틸페옥시)사이클로헥산, 1,1-비스(tert부틸페옥시)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산, tert-부틸페옥시벤조에이트, 벤조일페옥사이드 및 1,1-디(tert-헥실페옥시)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산을 포함한다.

[0178] 더 구체적으로는 2,5-디메틸-2,5-디(2-에틸헥산오일페옥시)헥산 및 1,1-디(tert-헥실페옥시)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산이 언급될 수 있다. tert-부틸페옥시2-에틸헥실 카보네이트 또는 2,5-디-메틸-2,5-디(tert-부틸페옥시)헥산이 또한 언급될 수 있는데, 이는 이들 페옥사이드가 EVA의 높은 가교를 가능하게 하기 때문이다.

[0179] 조성물 중 유기 페옥사이드의 함량은 공중합체 100 중량부를 기준으로 0.1 중량부 내지 5 중량부, 더 구체적으로 0.2 중량부 내지 1.8 중량부의 범위일 수 있다. 조성물은 적어도 하나의 중합성 작용기를 제공하는 적어도 하나의 가교 보조제를 추가로 함유할 수 있다. 가교 보조제의 함량은 통상적으로 공중합체 100 중량부를 기준으로 0.1 중량부 내지 5.0 중량부의 범위이다. 보조제의 예는 3작용성 가교제, 예컨대 트리알릴 시아누레이트 및 트리알릴 이소시아누레이트 및 (메트)아크릴 에스테르의 1작용성 및 2작용성 가교 보조제를 포함한다. 이들 화합물 중에서, 트리알릴 시아누레이트 및 트리알릴 이소시아누레이트가 바람직하다.

[0180] 당업자는 유기 페옥사이드(들)의 특성 및 함량, 및 공중합체에 대한 가교 보조제(들)를 적합하게 하는 방법을 안다. 특히 다음의 문헌[Solar Energy Materials & Solar Cells 2013, 116, 203-218] 및 WO 2013/171272가 언급될 수 있다. 특히, 당업자는, 페옥사이드(들)의 반감기 온도가 압출이 수행되는 온도에 적합하게 되도록 유기 페옥사이드(들)를 선택할 것이다. 압출 온도는 압출될 중합체의 특성에 큰 정도로 의존한다. 압출이 여전히 가능하고, 압출된 최종 필름이 기계적 및 광학적 특성의 정확한 균형을 유지하도록, 상기 유기 페옥사이드(들)의 함량이 또한 선택된다.

[0181] 조성물은 또한 광발전 모듈용 공중합체의 변형 기술에서 공지된 기타 다른 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 조성물은 또한 조성물의 접착 강도를 개선시키기 위해 적어도 하나의 실란 결합제를 포함할 수 있다.

[0182] 조성물은 통상적으로 조성물의 총 중량을 기준으로 개질된 인광체의 적어도 0.05 중량%, 바람직하게는 적어도 0.10 중량%, 더 바람직하게는 적어도 0.20 중량%를 함유한다. 개질된 인광체의 양은 통상적으로 조성물의 총 중량을 기준으로 10.00 중량% 이하, 바람직하게는 7.00 중량% 이하, 더 바람직하게는 5.00 중량% 이하이다. 개질된 인광체가 조성물의 총 중량을 기준으로 0.10 중량% 내지 5.00 중량%, 바람직하게는 조성물의 총 중량을 기준으로 0.20 중량% 내지 2.00 중량%의 양으로 존재할 때 양호한 결과가 얻어졌다. 조성물 중 개질된 인광체의 양은 조성물로 제조된 필름이 원하는 발광 특성 및 양호한 투명도를 나타내는 방법으로 결정된다.

[0183] 구체적 구현예에 따르면, 조성물은 개질된 인광체 및 적어도 하나의 중합체를 포함하며, 여기서:

[0184] · 인광체는 상기 기재한 바와 같은 알루미늄산염이고;

[0185] · 적어도 양쪽성제는 스테아르산 또는 이소스테아르산 및 이들의 이성질체 및 이들의 염이며;

[0186] · 중합체는 상기 기재한 바와 같은 에틸렌 및 적어도 하나의 카복실산 비닐 에스테르의 공중합 단위를 포함하는 공중합체이다.

[0187] 공중합체는 가교될 수 있거나 가교되지 않을 수 있다. 공중합체는 에틸렌 및 비닐 아세테이트의 단위만을 포함할 수 있다.

[0188] 조성물은 당업계에 공지된 임의의 통상적인 기법을 사용하여 제조될 수 있다. 예로서, 혼합은 롤러식 고무 분쇄, 뱅버리 혼합기, 이축 압출기 등을 포함하여, 중합체 조성물을 제조하는 데 유용한 것으로 알려진 임의의 혼합 장치에 의해 수행될 수 있다. 혼합은 MP1의 제조를 위한 예에 개시된 기법에 따라서 이루어질 수 있다.

[0189] 구현예에서, 중합체(Po11)는 조성물의 제조를 위해 인광체와 혼합된다.

[0190] 다른 구현예에서, 앞서 기재된 중합체(Po11)는 조성물의 제조를 위해 인광체를 포함하는 마스터배치와 혼합된다. 이 경우에, 중합체(Po11)는 중합체(Po12) 내로 사전 분산된 인광체를 포함하는 마스터배치와 혼합된다. 중합체(Po12)는 중합체(Po11)와 동일한 유형을 가질 수 있거나 또한 상이할 수 있다. 두 중합체(Po11 및 Po12)는 균질한 혼합물을 형성하기 위해 바람직하게는 호환가능하다. 예를 들어, (Po11)이 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체일 때, Po12는 동일한 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 또는 상이한 것일 수 있거나 또는 Po12는

또한, 예를 들어 폴리에틸렌과 같은 호환가능한 중합체일 수 있다. 마스터배치는 상기 기재한 동일한 통상적인 기법에 의해 제조되고, 예를 들어 압출기를 이용하여 제조될 수 있다. 마스터배치를 이용하는 관심 대상은 입자가 고전단율을 나타내는 혼합 장비를 사용하여 제대로 사전분산될 수 있다. 다양한 첨가제(예를 들어, 상기 기재한 가교제(들), 보조제(들))는 Pol1에서 또는 Pol2에서 존재할 수 있거나 또는 별도로 첨가될 수 있다.

[0191] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 복합재를 제조하기 위한 공정에 관한 것이며, 중합체 Pol1과 개질된 인광체, 또 다르게는 중합체 Pol2에서 사전분산된 인광체를 포함하는 마스터배치와 중합체 Pol1이 압출된다.

[0192] 조성물로 제조된 물품

[0193] 본 발명의 추가 대상은 본 발명의 조성물을 포함하는 물품이다.

[0194] 본 발명의 구현예에서 물품은 필름 또는 시트 형태이다. 필름 또는 시트는 두께가 15 μm 내지 800 μm , 바람직하게는 20 μm 내지 600 μm , 더 바람직하게는 25 μm 내지 500 μm 일 수 있다. 두께는 마이크로미터로 결정될 수 있다. 두께는 25°C에서 측정되고, 필름 상에서 이루어진 20 회의 무작위 측정의 산술적 평균 두께이다.

[0195] 필름을 제조하기 위한 기법은 당업계에 잘 공지되어 있다. 본 발명의 조성물은 바람직하게 주조 압출 또는 열간 블로운 압출 기법에 의해 선택적으로 1 축 또는 2 축 배향으로 필름 형태 하에서 가공될 것이다. 본 발명의 조성물의 필름의 제조에 특히 적합한 기법은 압출된 테이프를 얻기 위해서 세장형을 갖는 다이를 통해 용융 조성물을 압출시키는 것 및 필름을 얻기 위해 상기 압출된 테이프를 주조/캘린더링하는 것을 수반한다. 테이프는 적절한 온도에서 유지될 수 있고, 필요한 두께를 달성하기 위해 속도가 조절될 수 있는 적절한 물을 통과시킴으로써 필름으로 캘린더링될 수 있다. 필름 두께는 다이에서 조절된다.

[0196] 본 발명의 조성물로부터 얻어진 필름은 바람직하게 투명한 필름, 즉 상기 상술한 방법에 따라서 약 450 μm 의 두께를 갖는 필름 상에서 결정할 때 80% 초과, 바람직하게는 90% 초과,의 총 투과율을 갖는 필름이다.

[0197] 추가적으로, 본 발명의 조성물로부터 얻어진 필름은 바람직하게 투과율에서, 필름을 통해 보이는 이미지의 콘트라스트 감소를 초래하는 광 산란이 제한되게 한다. 다시 말해서, 본 발명의 조성물로부터 얻어진 필름은 약 450 μm 의 두께를 갖는 필름 상에서 결정할 때 35% 미만, 바람직하게는 30% 미만의 헤이즈 값(이하에 정의하는 바와 같음)을 가진다.

[0198] 이렇게 얻어진 필름은 본 발명의 다른 대상이다.

[0199] 본 발명의 필름은 유리하게 다층 구조로 조립될 수 있다. 본 발명의 필름을 포함하는 다층 구조는 여전히 본 발명의 대상이다.

[0200] 필름의 용도

[0201] 본 발명의 필름은 온실의 광발전 모듈에서 사용되기에 특히 적합하다. 광발전 모듈은 결정질 실리콘으로 제조된 태양전지를 포함한다. 태양전지는 "박막" 태양전지로서 알려진 제2 세대 태양전지, 예를 들어 무정형 실리콘, 텔루르화카드뮴(CdTe) 또는 셀렌화 구리 인듐 갈륨(CIGS) 및 이들의 동족체에 기반한 전지, 또는 제3 세대 전지, 예컨대 유기 광발전(OPV) 시스템 및 염료 감응형 태양전지(DSSC)일 수 있다.

[0202] 본 발명의 다른 양태는 필름 또는 층의 형태로 본 발명의 조성물을 포함하는 광발전 모듈이다. 필름 또는 층은 일단 부착되면 태양전지의 활성 구성요소의 전기적 에너지 변환 효율에 대한 절대 광 에너지를 증가시킬 수 있다. 이는 UV선을 활성 구성요소에 의해 흡수되는 가시광선으로 전환시킬 수 있는데, 이는 사용될 수 있는 태양 광자의 수를 증가시킨다.

[0203] 필름 또는 층 형태로 조성물은, 예를 들어 이들 구성요소의 봉합재로서 직접적으로 또는 전지의 유리 대신에 또는 이 유리 상에 증착된 층으로서 전지의 활성 구성요소의 전면 상에 위치될 수 있다. 전지의 활성 구성요소는 광 에너지를 전기로 전환시키는 구성요소이다.

[0204] 따라서 본 발명은 또한 광발전 전지의 전기 에너지 변환 효율에 대해 광 에너지를 증가시키기 위한 필름 또는 층의 형태인 조성물의 용도에 관한 것이다.

[0205] 본 발명은 또한 필름 또는 층의 형태인 조성물의 도움으로, 광 에너지를 전기로 전환시키기 위한 활성 구성요소에 의해 사용될 수 있는 태양 광자의 수를 증가시키는 것으로 이루어진 광발전 전지를 사용하여 광 에너지를 전기 에너지로 전환시키는 공정에 관한 것이다.

[0206] 본 발명은 이제 다음의 실시예를 참조로 하여 더 상세하게 기재될 것이며, 실시예의 목적은 단지 예시적이다.

본 명세서에 참고로 포함된 임의의 특허, 특허 출원 및 간행물의 개시내용이 용어를 불명확하게 할 수 있는 정도로 본 출원의 설명과 상충된다면, 본 설명이 우선할 것이다.

[0207] 실시예

[0208] 실시예 1: 개질된 인광체 MP1의 제조

[0209] $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ 의 수 중의 현탁액을 습식 분쇄 단계에서 임의의 분산물을 첨가하는 일 없이 WO 2009/115435 A1의 실시예 1에 따라 제조하였다. 다음의 매개변수에 의해 파일럿 습식 분쇄기 랩스타(Labstar)(NETSZCH®)를 사용하여 분쇄 단계를 실행하였다:

표 2

[0210] $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ 의 수 중 농도(중량%)	12
분쇄 매질 크기(mm)	$ZrO_2-Y_2O_3(0.4-0.6)$

[0211] 분쇄 150 분 후에, 인광체의 평균 입자 직경은 $d_{50} = 290$ nm가 되는 것을 발견하였다(수 중에서 회석 분산물로서 측정됨). 이를 말변 나노사이저(Malvern Nanosizer)를 사용하여 측정하였다.

[0212] 6 g의 스테아르산나트륨을 1 시간 동안 4 개의 크로스 블레이드 임펠러를 이용한 교반 하에 현탁액(스테아르산 염 6 g 및 인광체 $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ 234 g은 스테아르산 나트륨 2.5 중량%를 나타냄)에 첨가하였다. 혼합 후에, 이어서, 상기 현탁액을 하룻밤 동안 100℃ 오븐에서 건조시켜 개질된 인광체 MP1을 제공하였다. 개질된 인광체 MP1의 흡수율 및 방출 스펙트럼은 도 1 및 2에 기록되어 있다.

[0213] 기준 인광체 샘플(P1)을 습식 분쇄 단계 동안 임의의 양쪽성제의 첨가 없이 동일한 절차에 따라 제조하였다.

[0214] 실시예 2 : MP1 및 P1을 포함하는 조성물의 제조

[0215] 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체 90 중량%(32 중량% 비닐 아세테이트를 함유하는 DuPont 사로부터 상업적으로 입수 가능한 Elvax® 150; 190℃/2.16 kg에서 43 g/10 분의 용융 유동 지수) 및 개질된 인광체 MP1 10 중량%를 포함하는 중합체 조성물은 공동회전 2 축 압출기 유형 프리즘 25D(직경 16 mm 및 L/D 비 25; 스크류 프로파일: PR25.5)를 사용하여 제조되었다.

[0216] 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체 및 MP1의 펠렛을 10 분 동안 회전 혼합기에서 사전혼합하였고, 이어서, 표 3의 작업 조건 하에서 압출기에 도입하였다. 따라서 마스터배치 MB1을 펠렛 형태로 얻었다.

표 3

[0217] 원료 유동 속도(kg/h)	1.8
스크류 회전 속도(rpm)	250
온도(℃)	90

[0218] 기준 인광체 P1(비변형)을 사용하여 유사한 조성물(비교 MB1)을 제조하였다.

[0219] 실시예 3 : 필름 제조

[0220] 402 g의 앞서 얻어진 마스터배치를 회전 배합기에서 10 분 동안 7650 g의 순수한 Elvax® 150(최종 조성물에서 0.5 중량%의 인광체 로딩을 나타냄)과 혼합하고, 이어서, 슬롯 다이(폭 300 mm, 두께 450 마이크로미터 내지 500 마이크로미터)를 구비한 공동 회전 2 축 압출기 Leistritz LMM 30/34 유형(직경 34 mm, L/D 비 25, 스크류 프로파일: 탈기 없이 L16)을 사용하여 압출시켰다. 표 4는 압출 매개변수를 기록한다.

표 4

[0221] 원료 유동(kg/h)	3
스크류 회전 속도(rpm)	200
압출 온도(℃)	90
냉각 물 온도(℃)	10

필름 생산 속도(m/분)	0.5
필름 장력(N)	6

[0222] 얻어진 필름은 두께가 450 μm 였다.

[0223] UV-VIS 분광계 램다 900 퍼킨 엘머를 사용하여 필름의 광학적 특성을 측정하였다. 450 nm 내지 800 nm의 범위에 걸쳐 총 투과율을 측정하였고, 0% 내지 100%에서 정규화시켰다.

[0224] 다음의 절차에 따라서 동일한 기기 상에서 헤이즈를 결정하였다: 총 투과율은 450 nm 내지 800 nm에서 기록하였다(1 nm 단계). 확산 투과율을 450 nm 내지 800 nm에서 기록하였다(1 nm 단계).

[0225] [524 nm에서의 헤이즈를 다음의 관계에 따라서 결정하였다:

[0226] $\text{헤이즈}_{524\text{ nm}} = \text{총 투과율}(\%)_{524\text{ nm}} / \text{확산 투과율}_{524\text{ nm}}$

[0227] 30° 로 배향된 필름 소자를 구비한 호리바 조빙 이본 플루오로맥스 3 발광 분광계를 사용하여 UV 370 nm 여기 하에서 본 발명의 필름의 그리고 비교 필름의 광발광을 결정하였다. 필름 샘플을 필름 소자 상에 고정시키고 나서, 발광 스펙트럼을 370 nm 여기 파장 하 390 nm 내지 650 nm에서 기록하였다.

[0228] 본 발명의 필름에 대해 측정한 값을 100% 광발광 수율로서 설정하였다.

표 5

	본 발명의 필름 (0.5 중량% MP1)	비교 필름 (0.5 중량% P1)
450 nm내지 800 nm에서의 총 투과율(%)	92.6	86.5
헤이즈(524 nm에서의 %)	25.8	47.0
본 발명의 필름에 대한 PL(%)	100.0	21.5

[0230] 표 5의 데이터는 본 발명의 개질된 인광체가 선행 기술의 인광체로 얻어진 필름보다 더 낮은 헤이즈 및 더 높은 광 투과율을 제공하는 물품을 제공한다는 것을 나타낸다. 도 3 및 도 4는 비개질 및 개질된 인광체 각각의 동일한 중합체 중의 입자의 분산물과 비교할 수 있다.

[0231] 필름은 또한 표면 상에 양쪽성제가 없는 동일한 인광체를 사용하여 얻어진 필름에 대해 더 높은 광발광 수율을 가진다.

[0232] 실시예 4 : 광발전 모듈의 제조

[0233] p-형 전지 단결정질 또는 다결정질 실리콘을 시험하였다: 솔랜드 솔라(Solland Solar) 전지(베어셀 16%의 효율) 또는 포토와트(Photowatt) 전지(베어셀의 효율 20%).

[0234] 모듈을 다음의 방법으로 제조한다:

[0235] - 전기적 접속 Ag 캡핑 Cu를 반도체 상에 적용한다;

[0236] - 배면 시트(PVDF 기반), 배면 봉합재(EVA 유형) 및 그와 접촉된 반도체를 연속적으로 첨가함으로써 적층부를 제조한다;

[0237] - 이어서, 전면 봉합재로서 본 발명의 필름(폭 30 cm; 두께 500 μm)을 첨가한다;

[0238] - 전면시트로서 유리를 첨가한다.

[0239] 일단 제조되면, 가교를 촉발시키도록 고온 프레스 라미네이션 공정(120°C / 30 분)을 통해 적층부를 가공하고, 층을 강하게 부착시킬 수 있다.

[0240] 모듈의 효율

[0241] EQE(외부 양자 효율)의 측정을 모든 베어셀(bare cell) 상에서 그리고 300 nm 내지 1200 nm의 모든 모듈 상에서 오리엘(Oriel) 시스템 IQE-200에서 실행한다. 측정된 상대적 비는 다음과 같다: $(\text{EQE}_{\text{베어셀}} - \text{EQE}_{\text{모듈}}) / \text{EQE}_{\text{베어셀}}$. 이 비에 베어셀의 절대 효율을 곱한다. 이 작업은 각각의 셀 상의 3 개 지점에서 행한다. 평균값(%)은 모듈 효율의

측정된 평균값에 대응한다.

[0242] 표 6에서, MP1의 다양한 로딩과 함께 EVA로 구성된 본 발명에 따른 필름의 특성을 제공한다. 인광체가 없고 가교제가 없는 Elvax 150으로 구성된 필름에 대해 그리고 다른 EVA(STR, Inc에 의해 상업화된, 개선된 경화 역학 및 광열 안정성을 가지는 EVA로 제조된 광발전 캡슐화 필름 물질인 STR 15420)로 구성된 필름에 대해 동일한 특성이 제공된다.

표 6

[0243]	포토와트 20%에 대해 적용된 필름	필름의 헤이즈 (%)	필름의 TT (%)	모듈 효율의 평균값(%)
	Elvax [®] 150으로 제조된 필름(인광체 없음 그리고 가교제 없음)	4	93	19.1
	EVA STR 15420로 제조된 필름	7	93	17.8
	Elvax [®] 150에서 MP1 0.5 중량%를 포함하는 본 발명에 따른 필름	22	90	18.4
	Elvax [®] 150에서 MP1 0.75 중량%를 포함하는 본 발명에 따른 필름	31	90	18.0
	Elvax [®] 150에서 MP1 1 중량%를 포함하는 본 발명에 따른 필름	41	89	/

[0244] TT : 총 투과율

[0245] 개질된 인광체 MP1: EQ=52%, d₅₀ = 290 nm

[0246] 알 수 있는 바와 같이, MP1 0.5 중량%의 로딩에서 본 발명에 따른 필름의 효율(18.4%)은 STR 15420로 제조된 필름(17.8%)보다 더 높다.

[0247] 또한 필름의 총 투과율은 개질된 인광체의 양호한 분산과 관련될 수 있는 MP1의 로딩이 0.5 중량%에서 1 중량%로 증가될 때 크게 영향받지 않는다는 것을 알 수 있다.

[0248] 표 7에서, MP1의 다양한 로딩을 가지는 EVA로 구성된 본 발명에 따른 필름의 특성을 제공한다. 인광체가 없고 가교가 없는 Elvax 150으로 구성된 필름에 대해 그리고 다른 EVA(STR, Inc에 의해 상업화된, 개선된 경화 역학 및 광열 안정성을 가지는 EVA로 제조된 광발전 캡슐화 필름 물질인 STR 15505)로 구성된 필름에 대해 동일한 특성이 제공된다.

표 7

[0249]	솔랜드 16%에 대해 적용된 필름	필름의 헤이즈 (%)	필름의 TT (%)	모듈 효율의 평균값(%)
	Elvax [®] 150으로 제조된 필름(인광체가 없음 그리고 가교 없음)	4	93	15.8
	EVA STR 15505로 제조된 필름	/	/	15.3
	Elvax [®] 150에서 MP1 0.5 중량%를 포함하는 본 발명에 따른 필름	22	90	15.8
	Elvax [®] 150에서 MP1 0.75 중량%를 포함하는 본 발명에 따른 필름	31	90	15.7
	Elvax [®] 150에서 MP1 1 중량%를 포함하는 본 발명에 따른 필름	41	89	/

[0250] TT : 총 투과율

[0251] 개질된 인광체 MP1: EQ=52%, d₅₀ = 290 nm

[0252] 여기서 표 7에서의 결과를 이용하여 유사한 결론을 도출할 수 있다.

[0253] 이들 결과에 기반하여, 두께가 450 nm인 본 발명의 필름은 바람직하게 524 nm에서 35% 미만, 바람직하게는 30%

미만의 헤이즈를 나타내는 것으로 보이며, 헤이즈는 다음의 관계에 따라 결정되고,

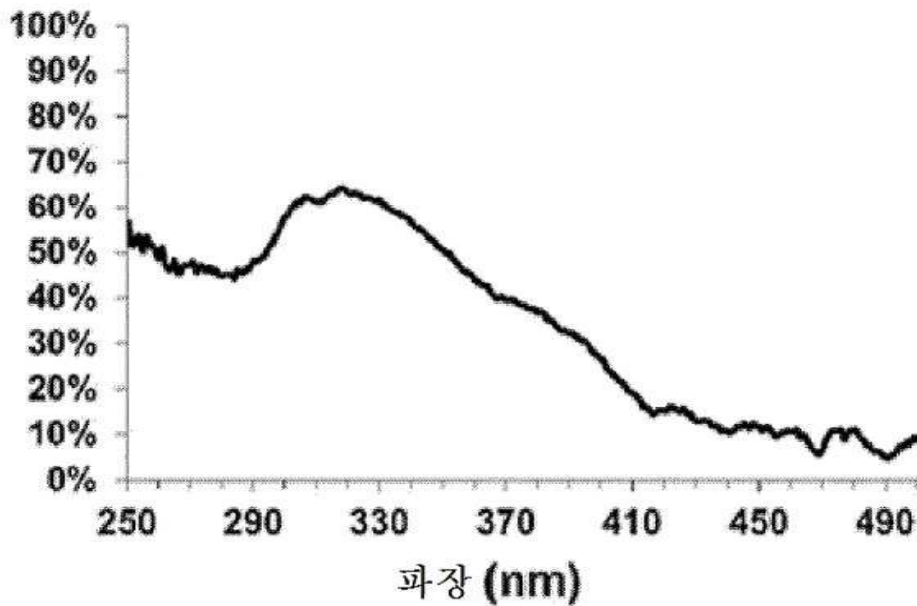
$$\text{헤이즈}_{524\text{ nm}} = \text{총 투과율}(\%)_{524\text{ nm}} / \text{확산 투과율}_{524\text{ nm}}$$

총 투과율 및 확산 투과율은 1 nm 단계로 450 nm 내지 800 nm의 범위에 걸쳐 UV-VIS 분광계에 의해 기록된다.

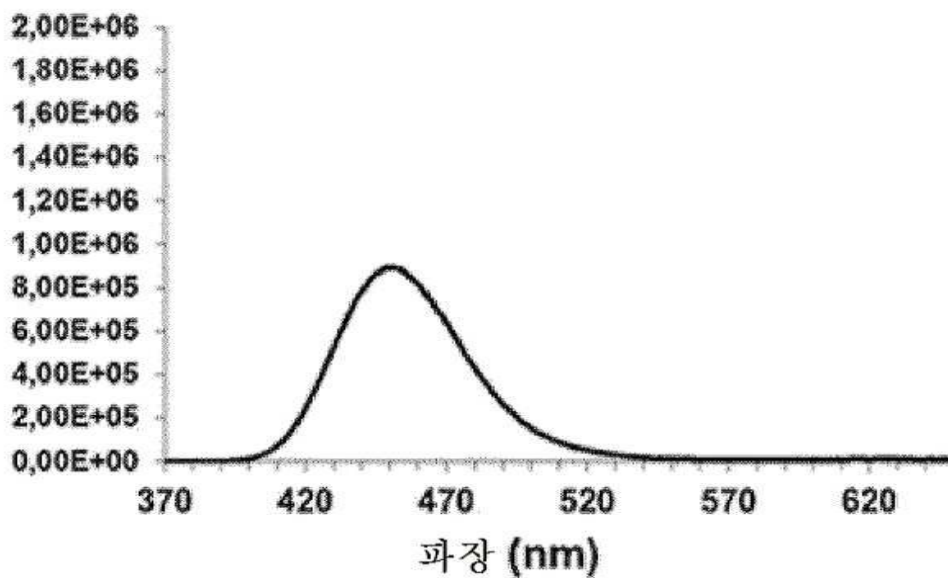
두께가 450 nm인 본 발명의 필름은 또한 바람직하게 450 nm 내지 800 nm의 범위에서 80% 초과, 바람직하게는 90% 초과,의 총 투과율을 나타내며, 총 투과율은 1 nm 단계로 450 nm 내지 800 nm의 범위에 걸쳐 UV-VIS 분광계에 의해 기록한다.

도면

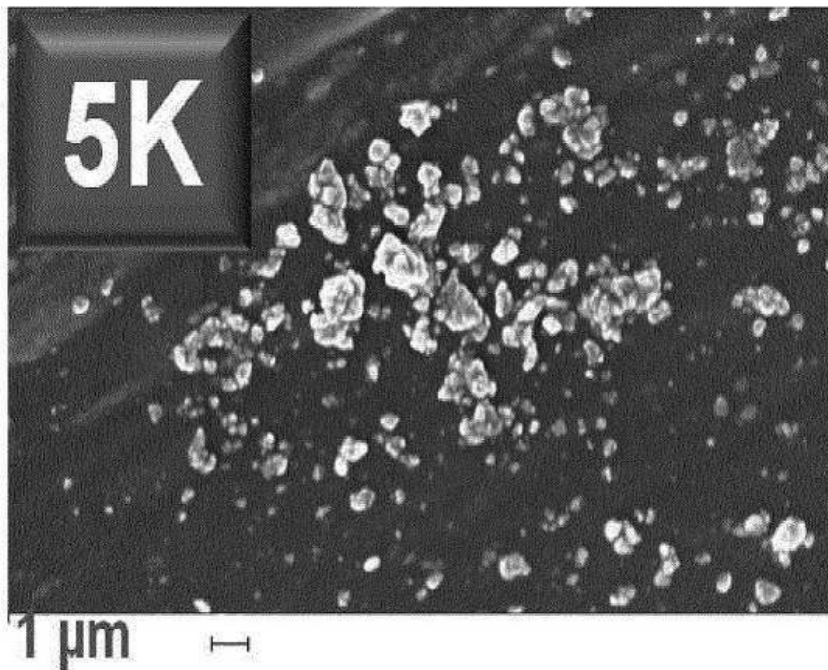
도면1



도면2

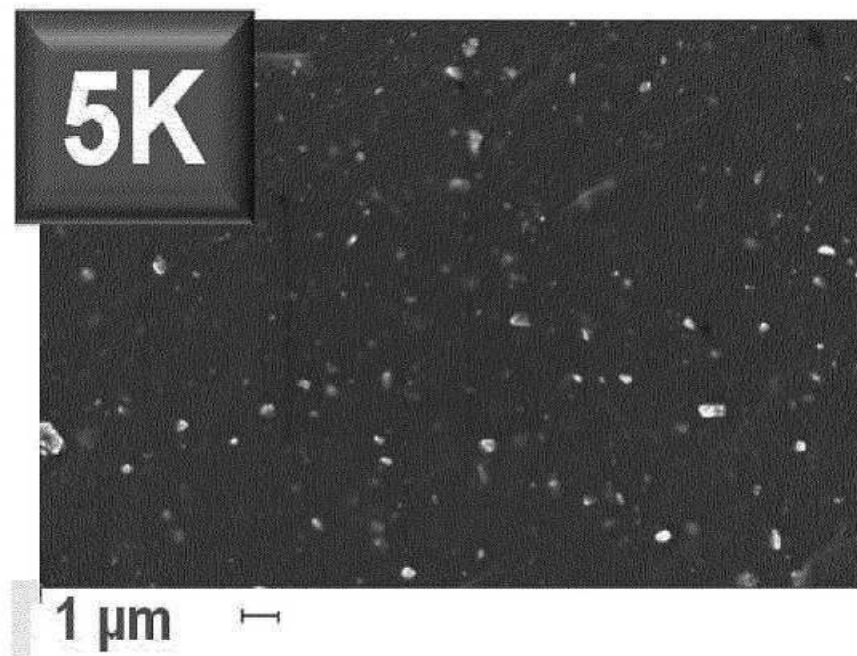


도면3



13VCL051 EHT = 5.00 kV 신호 A = InLens 2013년 11월 26일
배율 = 5.00 K X 폭 = 5.5 mm 사진 번호 = 5030 18:17:04

도면4



13VCL052 EHT = 5.00 kV 신호 A = InLens 2013년 11월 26일
배율 = 5.00 K X 폭 = 5.9 mm 사진 번호 = 5030 18:34:48