



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115216171 A

(43) 申请公布日 2022. 10. 21

(21) 申请号 202210385685.0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2022.04.13

G09D 5/14 (2006.01)

G09D 5/22 (2006.01)

(30) 优先权数据

21167984.0 2021.04.13 EP

(71) 申请人 赢创运营有限公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 S·舒尔特 M·哈尔莱克

C·扬克 S·克鲁森鲍姆

B·沃尔夫 T·于斯特尔

S·菲舍尔 F·施罗德 S·雷茨

M·胡特

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

专利代理师 谭邦会

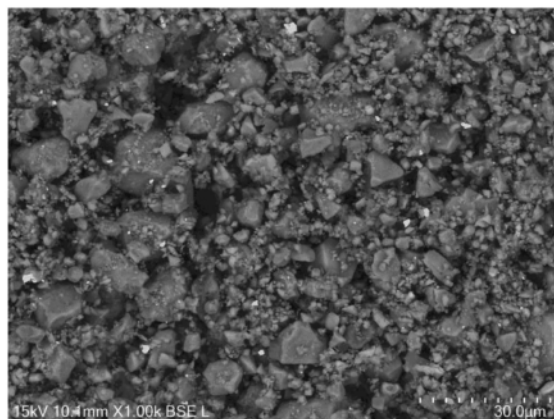
权利要求书3页 说明书15页 附图6页

(54) 发明名称

用于产生包含改进的磷光体的涂层的组合物

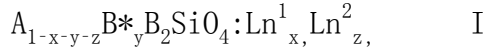
(57) 摘要

本发明涉及一种用于产生具有抗微生物特性的涂层的可固化组合物,其包含:-至少一种成膜聚合物,-任选存在的至少一种添加剂,-任选存在的至少一种固化剂,-至少一种通式(I)的上转换磷光体: $A_{1-x-y-z}B^*B_2SiO_4:Ln^1_x, Ln^2_z, I$;其中 $x=0.0001-0.0500$; $z=0.0000$ 或 $z=0.0001$ 至 0.3000 ,条件是 $y=x+z$;A选自Mg、Ca、Sr和Ba;B选自Li、Na、K、Rb和Cs;B*选自Li、Na和K,其中B与B*相同或B与B*不同,优选地B与B*不同;Ln¹选自镨(Pr)、铒(Er)和钕(Nd);Ln²选自钆(Gd),其中该磷光体已经使用至少一种含卤素的助熔剂制备。



CaLi₂SiO₄:Pr³⁺,Na⁺(1%)

1. 一种用于产生具有抗微生物特性的涂层的可固化组合物,其包含
 - 至少一种成膜聚合物,
 - 任选存在的至少一种添加剂,
 - 任选存在的至少一种固化剂,
 - 至少一种通式(I)的上转换磷光体



其中

$$x=0.0001-0.0500;$$

$$z=0.0000 \text{ 或 } z=0.0001 \text{ 至 } 0.3000, \text{ 条件是: } y=x+z;$$

A选自自由Mg、Ca、Sr和Ba组成的组;

B选自自由Li、Na、K、Rb和Cs组成的组;

B*选自自由Li、Na和K组成的组,其中B与B*相同或B与B*不同,优选地B与B*不同;

Ln¹选自自由镨(Pr)、铒(Er)和钕(Nd)组成的组;

Ln²选自钆(Gd),

其中所述磷光体已经使用至少一种含卤素的助熔剂制备。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,所使用的所述助熔剂是选自卤化铵、碱金属卤化物、碱土金属卤化物和镧系元素卤化物的组中的至少一种物质。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在于,所述卤化物是氟化物、溴化物或氯化物。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在于,所述碱金属是钠或锂。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在于,所述镧系元素是镨。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在于,所述碱土金属是钙。

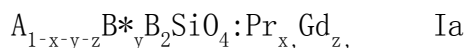
7. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在于,所述磷光体已经掺杂有镨。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在于,所述磷光体已经掺杂有镨并且共掺杂有钆。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在于,所述磷光体是结晶硅酸盐或由掺杂有镧系元素离子的结晶硅酸盐组成,其包含至少一种碱金属离子和至少一种碱土金属离子,优选地特征在于所述结晶硅酸盐已经掺杂有镨并且任选地共掺杂有钆。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在于,所述磷光体是至少部分结晶的。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在于,所述磷光体选自通式(Ia)的化合物:



其中A选自自由Mg、Ca、Sr、Ba组成的组;

B选自自由Li、Na、K、Rb和Cs组成的组;

B*选自自由Li、Na和K组成的组,其中B与B*相同或B与B*不同,优选地B与B*不同;

$$x=0.0001-0.0500;$$

$$z=0.0000 \text{ 或 } z=0.0001 \text{ 至 } 0.3000, \text{ 条件是: } y=x+z.$$

12. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在于,所述磷光体选自通式(II)

的化合物



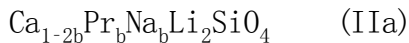
其中:

Ln选自镧、钆、铟、铈组成的组,优选选自镧;

a=0.0000至1.0000,优选0.0000至0.1000,尤其是0.0000;

b=0.0001至0.5000,优选0.0001至0.1000,尤其是0.0050至0.0500。

13.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在于,所述磷光体选自通式(IIa)的化合物



其中b=0.0001至0.5000,优选0.0001至0.1000,尤其是0.0050至0.0500。

14.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在于,所述磷光体是 $\text{Ca}_{0.98}\text{Pr}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{Li}_2\text{SiO}_4$ 或 $\text{Ca}_{0.94}\text{Pr}_{0.03}\text{Na}_{0.03}\text{Li}_2\text{SiO}_4$ 。

15.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在于,所述磷光体包括卤素,对应于所述助熔剂的卤化物。

16.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在于,所述磷光体在用2000nm至400nm范围内、特别是800nm至400nm范围内的具有较低能量和较长波长的电磁辐射辐照时发射出400nm至100nm范围内、优选300nm至200nm范围内的具有较高能量和较短波长的电磁辐射,其中具有较高能量和较短波长的电磁辐射的最大发射强度为至少 $1 \cdot 10^3$ 计数/($\text{mm}^2 \cdot \text{s}$)、优选高于 $1 \cdot 10^4$ 计数/($\text{mm}^2 \cdot \text{s}$)、特别优选高于 $1 \cdot 10^5$ 计数/($\text{mm}^2 \cdot \text{s}$)的强度。

17.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在于,根据式(II)的所述磷光体具有在从 $23^\circ 2\theta$ 至 $27^\circ 2\theta$ 和从 $34^\circ 2\theta$ 至 $39.5^\circ 2\theta$ 范围内的XRPD信号。

18.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在于,所述成膜聚合物含有与含异氰酸酯的固化剂或与催化剂起反应的官能团,优选酸性氢。

19.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在于,所述成膜聚合物选自羟基官能的丙烯酸酯聚合物、羟基官能的聚酯聚合物和/或羟基官能的聚醚聚合物、羟基官能的纤维素衍生物、氨基官能的天冬氨酸聚合物或聚酯聚合物,它们与含异氰酸酯的固化剂反应。

20.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在于,所述成膜聚合物具有低共振。

21.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在于,所述成膜聚合物的通过双光束UV/VIS光谱仪测定的透射率为至少75%、优选至少80%、特别优选至少85%。

22.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在于,通过双光束UV/VIS光谱仪测定的透射率为至少70%、优选至少75%、特别优选至少80%。

23.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在于,所述磷光体具有 $d_{50}=0.1-50\mu\text{m}$ 、优选 $d_{50}=0.1-25\mu\text{m}$ 、特别优选 $d_{50}=0.1\mu\text{m}-5\mu\text{m}$ 的根据ISO 13320:2020和USP 429测量的平均粒径。

24.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在于,所述添加剂选自分散剂、流变助剂、流平剂、润湿剂、消泡剂和UV稳定剂。

25.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在于,所述固化剂选自脂族和脂

环族异氰酸酯。

26. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在於,由其产生的涂层对细菌、酵母菌、霉菌、藻类、寄生虫和病毒具有抗微生物作用。

27. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在於,由其产生的涂层对以下具有抗微生物作用:

- 院内感染的病原体,优选针对屎肠球菌 (*Enterococcus faecium*)、金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*)、肺炎克雷伯菌 (*Klebsiella pneumoniae*)、鲍曼不动杆菌 (*Acinetobacter baumannii*)、绿脓假单胞菌 (*Pseudomonas aeruginosa*)、大肠杆菌 (*Escherichia coli*)、肠杆菌属 (*Enterobacter*)、白喉杆菌 (*Corynebacterium diphtheria*)、白色念珠菌 (*Candida albicans*)、轮状病毒、噬菌体;

- 病原性环境生物体,优选针对小隐孢子虫 (*Cryptosporidium parvum*)、蓝氏贾第鞭毛虫 (*Giardia lamblia*)、阿米巴变形虫 ((棘阿米巴属 (*Arcantheramoeba* spp.)、耐格里属 (*Naegleria* spp.))、大肠杆菌、大肠菌类、粪便链球菌、沙门氏菌属 (*Salmonella* spp.)、志贺氏菌属 (*Shigella* spp.)、军团菌属 (*Legionella* spec.)、绿脓假单胞菌、分支杆菌属 (*Mycobacterium* spp.)、肠道病毒 (例如脊髓灰质炎和甲型肝炎病毒);

- 食品和饮料中的病原体,优选针对蜡样芽孢杆菌 (*Bacillus cereus*)、弯曲菌属 (*Campylobacter* spp.)、肉毒梭状芽孢杆菌 (*Clostridium botulinum*)、产气荚膜梭菌 (*Clostridium perfringens*)、阪崎肠杆菌属 (*Cronobacter* spp.)、大肠杆菌、单核细胞增多性李斯特菌 (*Listeria monocytogenes*)、沙门氏菌属、金黄色葡萄球菌、弧菌属 (*Vibrio* spp.)、小肠结肠炎耶尔森氏菌 (*Yersinia enterocolitica*)、噬菌体。

28. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物用于产生分散体、漆浆、粘合剂、抹平化合物、打底物、油漆、涂料或印刷油墨、喷墨、研磨树脂或颜料浓缩物的用途。

29. 根据权利要求1至27中任一项所述的组合物用于产生具有抗微生物特性的涂层的用途。

30. 根据权利要求1至27中任一项所述的组合物在卫生设施和医院以及在食品和饮料工业中用于基材的涂层的用途。

31. 在基材上形成抗微生物涂层的方法,包括将可固化成膜组合物施用于所述基材,所述可固化成膜组合物包含:

(a) 至少一种成膜聚合物,其含有与含异氰酸酯的固化剂起反应的官能团,任选地被催化剂催化,

(b) 至少一种式 (II) 的磷光体,和

(c) 含异氰酸酯官能团的固化剂。

32. 根据权利要求31所述的方法,其中所述基材包括金属、矿物基材、纤维素基材、木材及其混合物、尺寸稳定的塑料和/或热固性材料。

33. 根据权利要求31-32中任一项所述的方法,其中在施用所述可固化成膜组合物之前将底漆组合物施用于所述基材。

34. 一种物品,其特征在於,其已经至少部分地、优选完全地涂覆有根据权利要求1至27中任一项所述的可固化组合物。

用于产生包含改进的磷光体的涂层的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及用于产生具有抗微生物特性的涂层的组合物、其用途以及由其产生的涂层和用其涂覆的物品。

背景技术

[0002] 人类每天都会暴露于成千上万的微生物,诸如细菌、真菌和病毒。许多这些微生物是有用的或甚至是必要的。然而,除了这些危害较小的代表外,还存在致病甚至致命的细菌、真菌和病毒。

[0003] 微生物可以通过日常与他人互动和接触他人使用过的物品而传播。可以对表面进行抗微生物整饰(finish),尤其是在卫生敏感区域。使用领域特别是在医院以及门诊健康和福利设施中的医疗设备和消耗品的表面。除了这些之外,在公共领域、在食品和饮料领域以及在动物饲养领域也存在表面。致病微生物的传播是当今护理部门和医学领域以及人类在封闭空间内活动的所到之处的大问题。目前一个特别的危险是对标准抗生素不敏感的所谓多重耐药细菌的出现增加。

[0004] 为了降低病原体通过接触表面传播的风险,除了标准的卫生措施外,还使用了抗微生物技术和材料。化学物质或使用物理方法会对微生物的繁殖过程具有关键影响。物理方法包括,例如,热、冷、辐射或超声波等。在化学方法中,卤素、金属离子、有机化合物和染料、有毒气体等是已知的。

[0005] 尽管化学和物理方法在大多数情况下对微生物的破坏极为有效,但它们仅具有短暂的效果,化学方法会促进耐药性的发展,且在某些情况下不适用于某些应用,因为它们会导致要保护表面的破坏。然而,特别是在化学有机物质的情况下,最大的缺点是对人类的危害或毒性。多年来一直被用作消毒剂的特定物质如甲醛现在被怀疑会引起癌症或对环境极其有害。

[0006] 具有抗微生物作用的表面可以为解决这些问题做出重要贡献。现在产生这种抗微生物特性的标准方法主要使用掺入材料中的活性成分,例如银颗粒、铜颗粒、其金属氧化物或季铵化合物。这通常涉及加工抗微生物金属、金属氧化物或金属氧化物混合物以得到纳米颗粒,然后将它们混合到油漆、涂料或聚合物材料中。金属颗粒的广泛使用是有问题的,因为几乎不可能评估这种重金属对人类和环境的长期影响。

[0007] 例如,WO2019/197076公开了用包含氧化锡和氧化锰的层制得的颗粒。本领域技术人员知晓,所述抗微生物表面是由于金属的电化学特性而产生的,在存在水分的情况下,所述金属形成微型原电池,并且凭借微型电场产生杀菌作用。

[0008] 同样已知的是,UV辐射可用于医学或卫生领域,以便例如对水、气体或表面进行消毒。例如,UV辐射长期以来一直用于饮用水处理,以减少水中的兼性病原性微生物的数量。这优选地使用波长范围在200nm和280nm之间的UV-C辐射来完成。使用不同波长的电磁辐射应考虑到微生物、组织或细胞中存在的不同蛋白质、氨基酸/核酸(例如DNA或RNA)以及各个酸之间的肽键的不同吸收。例如,DNA/RNA对在200nm和300nm之间波长范围内的电磁辐射

有很好的吸收,对在250nm和280nm之间波长范围内的电磁辐射有特别好的吸收,所以这种辐射特别适合DNA/RNA的失活。因此可以用这种辐照灭活致病微生物(尤其是病毒、细菌、酵母菌、霉菌)。根据辐照的持续时间和强度,可以破坏DNA或RNA的结构。因此,代谢活性的细胞被灭活和/或它们的繁殖能力可以被消除。用UV辐射进行辐照的优点是微生物不能对其产生耐受性。然而,这些物理方法需要特定的设备,并且通常必须由受过培训的人员定期重复,这使得这些方法难以广泛使用。

[0009] 此外,除了用源自UV辐射波长范围的电磁辐射直接辐照外,还已知“上转换(up-conversion)”效应的利用。这使用磷光体颗粒,利用该磷光体颗粒,具有高于UV辐射的波长的电磁辐射,尤其是可见光或红外辐射的波长的电磁辐射可以被转换成具有较短波长的电磁辐射,从而可以通过单个磷光体颗粒实现具有期望效果的辐射发射。

[0010] DE 10 2015 102 427涉及一种发射在UV光波长范围内的电磁辐射的主体(body)。磷光体颗粒嵌入在主体中的近表面区域中的由其形成主体的材料内,或者嵌入主体上的涂层中。这里概括地陈述的所有内容是在加工过程中将磷光体颗粒直接添加到要在材料上形成的涂层中,其中特定材料应具有合适的稠度或粘度。DE 10 2015 102 427未提及合适的聚合物和添加剂。

[0011] US 2009/0130169 A1和WO 2009/064845 A2描述了可以被引入聚氯乙烯、丙烯酰基丁二烯、聚烯烃、聚碳酸酯、聚苯乙烯或尼龙中的磷光体,其凭借磷光体的上转换特性杀死致病微生物。这些是在1800-2900°C的温度下制备的磷光体。虽然US 2009/0130169 A1和WO 2009/064845 A2确实公开了包含具有声称的抗微生物作用的所述磷光体的组合物,但它们没有证明上转换特性或微生物实验的证据。这些文件中公开的方法不会产生具有上转换特性的磷光体,而是产生无定形和玻璃状产品。

[0012] 此外,例如US 2009/0130169 A1和WO 2009/064845 A2未提及涂层组合物中组分的相容性和涂层表面例如油漆表面的性质。然而,涂层表面的外观对消费者来说是最重要的。

[0013] 对涂料和油漆的要求是多种多样的。原则上,涂层或油漆涂层有两个任务或功能:保护性功能和装饰性功能。如果术语“涂层”仅应在下面说明,则这两种类型的涂料都适用。他们装饰、保护和保存木材、金属或塑料等材料。因此,一方面需要明亮且有光泽的涂层,另一方面需要连续的涂层,以确保化学和机械稳定性、在涂层上的一定滑动或特定感觉。

[0014] 与WO 2009/064845 A2相比,尚未公开的专利申请EP 19202910.6和 PCT/EP2020/077798公开了表现出上转换的磷光体及其制备。这种磷光体可以将具有较低能量和在2000nm至400nm范围内、特别是在800nm至400 nm范围内的较长波长的电磁辐射转换成在400nm至100nm范围内、优选在300nm至200nm范围内的具有较高能量和较短波长的电磁辐射,因此结果是它们适合用作涂层中的抗微生物磷光体。

[0015] 例如,尚未公开的欧洲专利申请EP 21157055.1描述了一种组合物,该组合物包含至少一种成膜聚合物、至少一种根据EP 19202910.6和PCT/ EP2020/077798的教导的上转换磷光体,任选存在的至少一种添加剂和任选的至少一种固化剂。据显示包含这些磷光体的涂层具有抗微生物作用,而不会显著损害其他性质,特别是储存稳定性。

[0016] 然而,还发现通过根据EP 19202910.6和PCT/EP2020/077798的方法制备的磷光体表现出不均匀的粒径分布,这在将这些磷光体掺入涂层基质中时提出了特别的挑战。尽管

EP 21157055.1的教导导致了抗微生物涂层,但还希望能够增加磷光体的发射强度。

[0017] 因此,本发明的目的是提供开始时指定类型的可固化组合物,该可固化组合物可以用于产生提供抗微生物的保护涂层,其中使用具有均匀的粒径分布,并且另外表现出较高的发射强度的上转换磷光体。

发明内容

[0018] 基于欧洲专利申请EP 19202910.6、PCT/EP2020/077798和EP 21157055.1的教导,本发明提议了一种用于产生具有抗微生物特性的涂层的可固化组合物,其包含:

[0019] -至少一种成膜聚合物,

[0020] -任选存在的至少一种添加剂,

[0021] -任选存在的至少一种固化剂,

[0022] -至少一种通式(I)的上转换磷光体

[0023] $A_{1-x-y-z}B^*B_2SiO_4:Ln^1_x, Ln^2_z$, I

[0024] 其中

[0025] $x=0.0001-0.0500$;

[0026] $z=0.0000$ 或 $z=0.0001$ 至 0.3000 ,条件是: $y=x+z$;

[0027] A选自自由Mg、Ca、Sr和Ba组成的组;

[0028] B选自自由Li、Na、K、Rb和Cs组成的组;

[0029] B*选自自由Li、Na和K组成的组,其中B与B*相同或B与B*不同,优选地B与B*不同;

[0030] Ln^1 选自自由镨(Pr)、铒(Er)和钕(Nd)组成的组;

[0031] Ln^2 选自钆(Gd),

[0032] 其中磷光体已经使用至少一种含卤素的助熔剂(flux)制备。

[0033] 本领域技术人员知晓源自现有技术所有种类的大量助熔剂,如果分别适用的话,诸如铵、锂、钠、钾、铷、铯、镁、钙、锶、钡、铅、镧、镱、铝、铋的卤化物、碳酸盐、硫酸盐、氧化物和硼酸盐,以及硼酸。还已知的是它们在冶金领域的应用,例如用于加速晶体生长或抑制外来相的形成。

[0034] 因此,选择合适的助熔剂使得可以实现所需的性能也是本发明的目的。因此,发现合适的助熔剂尤为重要,使得这里也已经存在对创造性的贡献。

[0035] 完全令人惊讶地发现,与不添加助熔剂或包含不同助熔剂的磷光体相比,在存在至少一种含卤素的助熔剂的情况下制备上转换磷光体会导致具有均匀的粒径分布以及增加的发射强度或更高的量子产率的上转换磷光体。

[0036] 用助熔剂进行处理也称为助熔,即产品已被助熔。

[0037] 在实施例中已经表明,根据本发明的助熔的磷光体的粒径分布类似于高斯分布,这表明粒径的均匀性,因此可以显著更容易地有利地将其掺入涂层基质中。据推测,涂层性能诸如涂层表面的外观,例如光泽、手感和触感因此得到改善。

[0038] 上转换磷光体的发射强度也可以通过简单的技术实施来实现。

[0039] 因此,本发明的另一主题也是制备这些上转换磷光体的方法以及由此可获得的上转换磷光体。

[0040] 优选地,所使用的含卤素的助熔剂是选自卤化铵、碱金属卤化物、碱土金属卤化物

和镧系元素卤化物的组中的至少一种物质。令人惊讶地发现,使用源自这些组的卤化物,使用它们制备的上转换磷光体具有比使用其他助熔剂更高的发射强度。

[0041] 卤化物优选为氟化物或氯化物。

[0042] 碱金属优选为钾、钠或锂。

[0043] 镧系元素优选为镨。

[0044] 碱土金属优选为钙或锶。

[0045] 磷光体优选掺杂有用于根据本发明的组合物中的镨。

[0046] 对于根据本发明的组合物,磷光体优选掺杂镨并共掺杂钷。

[0047] 优选的是,所述磷光体是至少部分结晶的。因此优选的是磷光体是部分或完全结晶的。因此磷光体优选地至少不是完全无定形的。因此,优选的是磷光体不是无定形固化的熔体(玻璃)。

[0048] 所述磷光体优选为结晶硅酸盐或由掺杂镧系元素离子的结晶硅酸盐组成,其包含至少一种碱金属离子和至少一种碱土金属离子。

[0049] 对于根据本发明的组合物,磷光体优选地选自通式 (Ia) 的化合物

[0050] $A_{1-x-y-z}B^*B_2SiO_4:Pr_x, Gd_z$, (Ia)

[0051] 其中A选自由Mg、Ca、Sr、Ba组成的组;

[0052] B选自由Li、Na、K、Rb和Cs组成的组;

[0053] B*选自由Li、Na和K组成的组,其中B与B*相同或B与B*不同,优选地B与B*不同;

[0054] $x=0.0001-0.0500$;

[0055] $z=0.0000$ 或 $z=0.0001$ 至 0.3000 ,条件是: $y=x+z$ 。

[0056] B*在这里用于平衡镨或钷替代物的电荷。

[0057] 这里的A可以表示由Mg、Ca、Sr和Ba组成的组中的单个元素,或者源自该组的两种或更多种元素的组合,即例如 $A=(Mg_{a1} Ca_{a2} Sr_{a3} Ba_{a4})$,其中 $0 \leq a1 \leq 1, 0 \leq a2 \leq 1, 0 \leq a3 \leq 1, 0 \leq a4 \leq 1$,条件是: $a1+a2+a3+a4=1$ 。例如,A因此可以表示 $(Ca_{0.9}Sr_{0.1})$ 。

[0058] 对于根据本发明的组合物,所述磷光体优选选自通式 (II) 的化合物

[0059] $(Ca_{1-a}Sr_a)_{1-2b}Ln_bNa_bLi_2SiO_4$ II

[0060] 其中:

[0061] Ln选自由镨、钷、铈、钆组成的组,优选选自镨;

[0062] $a=0.0000$ 至 1.0000 ,优选 0.0000 至 0.1000 ,尤其是 0.0000 ;

[0063] $b=0.0001$ 至 0.5000 ,优选 0.0001 至 0.1000 ,尤其是 0.0050 至 0.0500 。

[0064] 这里的Ln可以表示由镨、钷、铈和钆组成的组中的单个元素,或者表示源自该组的两种元素的组合,即例如 $Ln=(Ln^1_x Ln^2_y)$,其中 Ln^1 和 Ln^2 选自由镨、钷、铈和钆组成的组,其中x和y如针对式 (I) 和 (Ia) 所定义的。

[0065] Ln^1 用于掺杂。优选使用镨进行掺杂。 Ln^2 用于任意的共掺杂。优选使用钷用于任意的共掺杂。磷光体优选地没有被共掺杂;换言之,Ln优选表示由镨、钷、铈和钆组成的组中的单一元素。

[0066] 甚至更优选磷光体选自通式 (IIa) 的化合物

[0067] $Ca_{1-2b}Pr_bNa_bLi_2SiO_4$ (IIa)

[0068] 其中 $b=0.0001$ 至 0.5000 ,优选 0.0001 至 0.1 ,尤其是 0.005 至 0.0500 。

[0069] 非常特别优选磷光体是 $\text{Ca}_{0.98}\text{Pr}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{Li}_2\text{SiO}_4$ 。

[0070] 优选地,根据本发明的上转换磷光体包括卤素,这对应于助熔剂的卤化物。

[0071] 磷光体优选地是这样一种磷光体,其在用在2000nm至400nm范围内、特别是在800nm至400nm范围内具有较低能量和较长波长的电磁辐射辐照时,发射出在400nm至100nm范围内、优选在300nm至200nm范围内的具有较高能量和较短波长的电磁辐射。具有较高能量和较短波长的电磁辐射的最大发射强度进一步优选为至少 $1 \cdot 10^3$ 计数/($\text{mm}^2 \cdot \text{s}$)、优选高于 $1 \cdot 10^4$ 计数/($\text{mm}^2 \cdot \text{s}$)、特别优选高于 $1 \cdot 10^5$ 计数/($\text{mm}^2 \cdot \text{s}$)的强度。为了确定这些指数,优选通过激光器诱导发射,尤其是在445nm处具有75mW功率和/或在488nm处具有150mW功率的激光器。

[0072] 根据式(II)的磷光体优选具有在 $23^\circ 2\theta$ 至 $27^\circ 2\theta$ 和 $34^\circ 2\theta$ 至 $39.5^\circ 2\theta$ 范围内的XRPD信号,该信号通过Bragg-Brentano几何和Cu-K α 辐射确定。可以在尚未公布的欧洲专利申请EP 19202910.6和PCT/EP2020/077798中找到测量方法的详细信息。

[0073] 尚未公布的欧洲专利申请EP 19202910.6和PCT/EP2020/077798致力于在不添加助熔剂的情况下制备磷光体,尤其是式(I)、式(Ia)、和式(II)的磷光体。

[0074] 从这些文件中描述的方法开始,根据本发明的方法包括以下步骤:

[0075] -i) 提供至少一种选自以下的镧系元素盐:镧系元素硝酸盐、镧系元素碳酸盐、镧系元素羧酸盐,优选镧系元素乙酸盐、镧系元素硫酸盐、镧系元素氧化物,特别优选 Pr_6O_{11} 和/或 Gd_2O_3 ,其中镧系元素氧化物或镧系元素盐中的镧系元素离子选自镨、钆、铽、钕,并且为了共掺杂,选自这些中的至少两种,

[0076] -ii) 提供硅酸盐(酯),优选硅酸盐,特别优选碱金属硅酸盐,或二氧化硅,

[0077] -iii) 提供至少一种碱土金属盐和至少一种碱金属盐,优选选自锂盐或锂化合物并且任选自钠盐和钾盐的碱金属硅酸盐或碱金属碳酸盐,优选锂盐的盐,优选碳酸锂、碳酸钙和碳酸钠,

[0078] -iv) 提供至少一种选自下组的助熔剂:卤化铵,优选氯化铵;碱金属卤化物,优选氯化钠、氟化钠、溴化钠、氟化锂或氯化锂;碱土金属卤化物,优选氯化钙或氟化钙;和镧系元素卤化物,优选氟化镨或氯化镨,

[0079] -a) 通过研磨混合i)、ii)、iii)和iv)以获得混合物,或

[0080] -b) 在不是质子溶剂的有机极性或非极性溶剂中混合i)、ii)和iii)以获得混合物;将源自b)的混合物在600至1000°C下煅烧(步骤1a)以除去有机组分;优选在标准(空气)气氛下在600至1000°C下进行煅烧至少1小时,优选不少于2小时,以获得煅烧混合物,

[0081] -在煅烧步骤中煅烧源自a)的混合物或源自b)的煅烧混合物,优选在空气中在低于硅酸盐基材料的熔融温度的温度下煅烧,其中进行至少部分结晶,优选在进一步的煅烧步骤中(步骤1b),在低于硅酸盐基材料的熔融温度50至200°C温度下进行至少3小时的至少部分结晶,优选在空气中进行至少部分结晶,以使硅酸盐基材料结晶,优选在800至800°C的温度下,特别优选在约850°C下结晶至少3小时,优选结晶至少12小时,优选在空气中结晶,

[0082] -在温度升高的进一步煅烧步骤中,优选在高于800°C且低于材料的熔点50至200°C(步骤2),例如在850°C下,在还原气氛下进行至少3小时,特别优选至少6小时煅烧,从而将镧系元素还原为 Ln^{3+} 离子,

[0083] -获得硅酸盐基镧系元素离子掺杂的材料,优选在冷却材料之后获得。

[0084] 该方法的进一步的详细实施方案可以从EP 19202910.6和PCT/EP 2020/077798中收集,助熔剂用于根据本发明的方法。

[0085] 完全令人惊讶的是,可以以简练的方式修改已知方法,从而额外导致在粒径分布和发射强度增加方面具有出乎意料和优异的性质的优化的上转换磷光体。

[0086] 优选地,基于反应物的总量,可以使用0.01重量%-3.5重量%、优选 0.5重量%-3.5重量%、特别优选1.0重量%-3.5重量%的助熔剂。

[0087] 令人惊讶地发现,依据EP 19202910.6和PCT/EP2020/077798的教导制备的根据本发明的磷光体具有负责抗微生物作用的所需上转换性质。换言之,这些磷光体可以将具有高于UV辐射的波长的电磁辐射,尤其是可见光或红外光转换为具有较短波长的电磁辐射,尤其在其中例如微生物的DNA或RNA可以被破坏或突变的区域中的电磁辐射。因此,这些磷光体非常适用于根据本发明的组合物。

[0088] 还可以设想如下制备根据本发明的磷光体:

[0089] 使用的起始材料是 CaCO_3 (Alfa Aesar, 99.5%)、 Li_2CO_3 (Alfa Aesar, 99%)、 SiO_2 (Aerosil 200, Evonik)、 Pr_6O_{11} (Treibacher, 99.99%) 和 Na_2CO_3 (Merck, 99.9%) 以及 CaF_2 (Sigma-Aldrich, 99.9%) 助熔剂。将这些化合物的化学计量的混合物在丙酮中混合30分钟。一旦丙酮在室温下完全蒸发,就将混合物转移到刚玉坩锅中。将混合物煅烧两次。第一次煅烧在850°C下在熔融炉中在供应空气的情况下进行12小时,第二次煅烧在850°C下在95/5 N_2 /H $_2$ 下进行6小时。然后在玛瑙研钵中研磨最终产品。

[0090] 这里应该提到的是,可以根据EP 19202910.6和PCT/EP2020/077798的教导使用随后的磷光体研磨,以首先实现粒径的均匀性,其次实现所需的粒径。然而,在这种情况下,由于制备后的其不均匀性和粒径分布,能量输入会更高,研磨过程会持续更长时间。

[0091] 本发明解决的另一个问题是对可用于具有抗微生物特性的可固化组合物的成膜聚合物的选择。原则上,现有技术中已知的所有成膜聚合物都是有用的。

[0092] 成膜聚合物优选具有与含异氰酸酯的固化剂起反应的官能团,优选酸性氢,并且任选地被催化剂催化。

[0093] 有利地,成膜聚合物选自羟基官能丙烯酸酯聚合物、羟基官能聚酯聚合物和/或羟基官能聚醚聚合物、羟基官能纤维素衍生物、氨基官能天冬氨酸聚合物或聚酯聚合物,它们与含异氰酸酯的固化剂反应。

[0094] 所述成膜聚合物优选具有低共振。

[0095] 本领域技术人员知晓表面处的物理相互作用。根据材料及其材料表面,光入射时在表面产生多种效果。入射光部分被吸收,部分被反射,并且根据材料表面,也会被散射。光也可以先被吸收,然后再射出。在不透明、半透明或透明材料的情况下,光也可以穿透主体(透射)。在某些情况下,光甚至在表面发生偏振或衍射。某些物体甚至可以发光(发光显示器、LED部分、显示器),或者发出不同颜色的荧光或磷光(余辉)。

[0096] 本发明上下文中的“低共振”的意思是成膜聚合物在UV区域中或者在450-500nm的蓝光区具有低吸收、反射、再发射(emission)和散射。相比之下,透射应该优选是显著的。

[0097] 这是因为可能已经令人惊奇地发现,具有低共振的根据本发明的成膜聚合物具有改善的抗微生物作用,因为在2000nm至400nm范围内,特别是在800nm至400nm的范围内的具

有较低能量和较高波长的更多电磁辐射被透射,因此,可以发射在400nm至100nm范围内,特别是在300nm至200nm范围内的具有较高能量和较短波长的更多电磁辐射。

[0098] 已经发现,透射率越高,发射也越高,这对于抗微生物作用至关重要。

[0099] 优选地,在260nm波长处测量的所述成膜聚合物的透射率为至少75%、优选至少80%、特别优选至少85%。

[0100] 优选地,在500nm波长处测量的所述成膜聚合物的透射率为至少75%、优选至少80%、特别优选至少85%。

[0101] 作为示例说明,这里应该注意的是,透射率可以定义为在不同波长下的;参见图1。对于本发明,例如对于发射波长选择了260nm的波长,和例如对于激发波长选择了500nm的波长,它们一方面负责上转换,另一方面在很大程度上负责抗微生物作用。

[0102] 在100%透射率,例如在260nm波长处测量的情况下,相同量的辐射被转换和发射;换言之,没有通过吸收、散射等造成的损失。在80%透射率,例如在260nm波长处测量的情况下,20%未透射,这可能是由于吸收、反射、再发射和/或散射造成的。因此,仅可以发射80%的260nm波长的辐射。

[0103] 这一重要发现对于选择成膜聚合物很重要。例如,具有0%透射率的聚合物不适用于根据本发明的可固化组合物。它们不透射任何具有较低能量和较高波长的电磁辐射,因此,组合物中存在的磷光体不能将这种电磁辐射转化为具有较高能量和较短波长的电磁辐射并发射它,而这是抗微生物作用所必需的。

[0104] 优选地,根据本发明的组合物具有在260nm处测量的至少75%、优选至少80%、更优选至少85%的透射率。

[0105] 优选地,根据本发明的组合物具有在500nm处测量的至少75%、优选至少80%、更优选至少85%的透射率。

[0106] 透射率曲线优选源自Analytik Jena的“Specord 200Plus”双光束UV/VIS光谱仪测量。氧化钬滤光片用于内部波长校准。源自氙灯(紫外线范围)或钨卤素灯(可见范围)的单色光穿过样品。光谱范围为1.4nm。所述单色光被分为测量通道和参考通道,并且使得能够直接测量参考样品。透过样品的辐射由光电二极管检测并被处理以形成电信号。

[0107] 可以设想使用透射率小于70%的组合物;虽然它们仍还可能具有抗微生物作用,但效率非常一般。

[0108] 所述磷光体优选地具有0.1-50 μm 的d50,优选d50=0.1-25 μm 、特别优选d50=0.1 μm -5 μm 的根据ISO 13320:2020和USP 429,例如使用源自Horiba的LA-950激光粒径分析仪测量的平均粒径。

[0109] 为了在根据本发明的组合物中有效地掺入和/或稳定磷光体,优选可以添加各种添加剂。

[0110] 添加剂优选选自自由分散剂、流变助剂、流平剂、润湿剂、消泡剂和UV稳定剂组成的组。

[0111] 已经令人惊奇地发现,向根据本发明的组合物中添加任何添加剂都会降低透射率。

[0112] 因此,在其中使用添加剂的进一步的实施方案中,根据本发明的组合物优选具有在260nm处测量的至少70%、优选至少75%、更优选至少80%的透射率。

[0113] 因此,在其中使用添加剂的进一步的实施方案中,根据本发明的组合物优选具有在500nm处测量的至少70%、优选至少75%、更优选至少80%的透射率。

[0114] 优选地,根据本发明的组合物包括选自脂族或脂环族异氰酸酯的固化剂。

[0115] 含异氰酸酯的固化剂的实例是单体异氰酸酯、聚合异氰酸酯和异氰酸酯预聚物。由于其较低的毒性,多异氰酸酯相比于单体异氰酸酯是优选的。多异氰酸酯的实例是基于二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)的异氰脲酸酯、异氰酸酯二聚体和缩二脲。市售产品的实例是以商品名DESMODUR®源自Covestro的那些,或以商品名VESTANAT源自Evonik Industries的那些。已知的产品是源自Covestro的DESMODUR®N3400、DESMODUR®N3300、DESMODUR®N3600、DESMODUR®N75、DESMODUR®XP2580、DESMODUR®Z4470、DESMODUR®XP2565和DESMODUR®VL。其他实例是源自Evonik Industries的VESTANAT®HAT 2500LV、VESTANAT®HB 2640 LV或VESTANAT®T 1890E。异氰酸酯预聚物的实例是源自Covestro的DESMODUR®E XP 2863、DESMODUR®XP 2599或DESMODUR®XP 2406。可以使用本领域技术人员已知的其他异氰酸酯预聚物。

[0116] 可以考虑使用催化剂进行固化。可以使用随后的选自有机Sn(IV)、Sn(II)、Zn、Bi化合物或叔胺的催化剂。

[0117] 优选使用选自有机锡催化剂,钛酸酯或锆酸酯,铝、铁、钙、镁、锌或铋的有机金属化合物,路易斯酸或有机酸/碱,直链或环状脘,胍或胺,或它们的混合物。

[0118] 所用的固化催化剂优选为有机锡化合物,例如二月桂酸二丁基锡、二乙酰丙酮酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、二辛酸二丁基锡或二月桂酸二辛基锡、二乙酰丙酮酸二辛基锡、二酮酸二辛基锡、二辛基锡氧烷(dioctylstannoxane)、二羧酸二辛基锡、二辛基氧化锡,优选二乙酰丙酮酸二辛基锡、二月桂酸二辛基锡、二酮酸二辛基锡、二辛基锡氧烷、二羧酸二辛基锡、二辛基氧化锡,特别优选二乙酰丙酮酸二辛基锡和二月桂酸二辛基锡。此外,还可以使用锌盐,诸如辛酸锌、乙酰丙酮酸锌和2-乙基己酸锌,或四烷基铵化合物,诸如N,N,N-三甲基-N-2-羟丙基氢氧化铵、N,N,N-三甲基-N-2-羟丙基2-乙基己酸铵或胆碱-2-乙基己酸酯(choline 2-ethylhexanoate)。优选使用辛酸锌(2-乙基己酸锌)和四烷基铵化合物,特别优选辛酸锌。其它优选的是铋催化剂,例如TIB Kat(TIB Mannheim)或Borchi®催化剂,钛酸盐例如异丙醇钛(IV),铁(III)化合物例如乙酰丙酮酸铁(III),铝化合物诸如三异丙醇铝、三仲丁醇铝以及其它醇盐还有乙酰丙酮酸铝,钙化合物如乙二胺四乙酸二钠钙或二乙酰丙酮酸钙,或者胺类,实例是三乙胺、三丁胺、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯、N,N-双(N,N-二甲基-2-氨基乙基)甲胺、N,N-二甲基环己胺、N,N-二甲基苯基胺、N-乙基吗啉等。还优选作为催化剂的是有机或无机布朗斯台德酸,诸如乙酸、三氟乙酸、甲磺酸、对甲苯磺酸或苯甲酰氯、盐酸、磷酸及其单酯和/或二酯,例如磷酸丁酯、磷酸(异)丙酯、磷酸二丁酯等。还优选的是带有胍的有机和有机硅化合物。当然也可以使用两种或更多种催化剂的组合。此外,还可以使用光潜碱作为催化剂,如WO 2005/100482中所述的。

[0119] 基于可固化组合物的总重量,固化催化剂优选以0.01重量%至5.0重量%、优选0.05重量%至4.0重量%、特别优选0.1重量%至3重量%的量使用。

- [0120] 在通过物理干燥固化的成膜聚合物的情况下,不需要添加反应性固化剂。
- [0121] 根据本发明的组合物可优选用于1K(单组分)涂层体系或2K(双组分)涂层体系、用于三聚氰胺烘焙体系、或室温或高温体系。
- [0122] 优选地,由根据本发明的组合物产生的涂层对细菌、酵母菌、霉菌、藻类、寄生虫和病毒具有抗微生物作用。
- [0123] 根据本发明产生的涂层优选具有对以下的抗微生物作用:
- [0124] -院内感染的病原体,优选针对屎肠球菌 (*Enterococcus faecium*)、金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*)、肺炎克雷伯菌 (*Klebsiella pneumoniae*)、鲍曼不动杆菌 (*Acinetobacter baumannii*)、绿脓假单胞菌 (*Pseudomonas aeruginosa*)、大肠杆菌 (*Escherichia coli*)、肠杆菌属 (*Enterobacter*)、白喉杆菌 (*Corynebacterium diphtheria*)、白色念珠菌 (*Candida albicans*)、轮状病毒、噬菌体;
- [0125] -兼性病原性的环境生物体,优选针对小隐孢子虫 (*Cryptosporidium parvum*)、蓝氏贾第鞭毛虫 (*Giardia lamblia*)、阿米巴变形虫(棘阿米巴属 (*Arcanthamoeba* spp.)、耐格里属 (*Naegleria* spp.)、大肠杆菌、大肠菌类 (*coliform bacteria*)、粪便链球菌 (*faecal streptococci*)、沙门氏菌属 (*Salmonella* spp.)、志贺氏菌属 (*Shigella* spp.)、军团菌属 (*Legionella* spec.)、绿脓假单胞菌、分支杆菌属 (*Mycobacterium* spp.)、肠道病毒(例如脊髓灰质炎和甲型肝炎病毒);
- [0126] -食品和饮料中的病原体,优选针对蜡样芽孢杆菌 (*Bacillus cereus*)、弯曲菌属 (*Campylobacter* spp.)、肉毒梭状芽孢杆菌 (*Clostridium botulinum*)、产气荚膜梭菌 (*Clostridium perfringens*)、阪崎肠杆菌属 (*Cronobacter* spp.)、大肠杆菌、单核细胞增多性李斯特菌 (*Listeria monocytogenes*)、沙门氏菌属、金黄色葡萄球菌、弧菌属 (*Vibrio* spp.)、小肠结肠炎耶尔森氏菌 (*Yersinia enterocolitica*)、噬菌体。
- [0127] 已经发现,根据本发明的上转换磷光体的掺入得到显著改善。
- [0128] 上转换磷光体和磷光体用作同义词。
- [0129] 本发明进一步提供了根据本发明的组合物用于产生分散体、漆浆 (millbase)、粘合剂、抹平 (trowelling) 化合物、打底物 (renders)、油漆、涂料或印刷油墨、喷墨、研磨树脂或颜料浓缩物的用途。
- [0130] 优选根据本发明的组合物用于产生具有抗微生物特性的涂层的用途。
- [0131] 具有抗微生物作用或抗微生物特性的涂层在此的意思是该涂层具有限制或防止微生物生长和繁殖的抗微生物表面。
- [0132] 还惊人地发现,根据本发明的涂层具有化学和机械稳定性。化学和机械稳定性特别重要,因为抗微生物涂层经常用于需要定期消毒和其他卫生措施的区域。
- [0133] 本发明还包括一种在基材上形成抗微生物涂层的方法,包括将可固化成膜组合物施用于基材,该可固化成膜组合物包含:
- [0134] a. 至少一种成膜聚合物,其含有与含异氰酸酯的固化剂起反应的官能团,任选地被催化剂催化,
- [0135] b. 至少一种式(II)的磷光体,和
- [0136] c. 含异氰酸酯官能团的固化剂。
- [0137] 优选地,基材是金属、矿物基材(例如混凝土、天然岩石或玻璃)、纤维素基材、木材

及其杂混物、尺寸稳定的塑料和/或热固性材料。

[0138] 术语“尺寸稳定的塑料”应理解是指以下聚合物(尽管是非穷尽性的):丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、聚酰胺(PA)、聚乳酸酯(PLA)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚碳酸酯(PC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚苯乙烯(PS)、聚醚醚酮(PEEK)、聚氯乙烯(PVC)、聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)。

[0139] 优选地,可以在施用可固化成膜组合物之前将底漆组合物施用于所述基材。

[0140] 优选地,根据本发明的可固化组合物在卫生设施和医院以及在食品和饮料行业中被用于基材的涂层。

[0141] 这包括公共领域如学校、老人院、工业厨房或托儿所中的所有设置。

[0142] 另一个发明是至少部分地、优选完全地涂覆有根据本发明的可固化组合物的物品。

[0143] 这里应注意,术语“抗微生物效果”、“抗微生物功效”、“抗微生物作用”和“抗微生物特性”用作同义词。

[0144] 这里应注意,如果涂层包含如权利要求中所述的特定磷光体,则即使在不释放抗微生物活性成分的情况下,根据本发明的物品也可优选具有抗微生物作用。以这种方式,随后杀死微生物的途径是物理的。因此,此类材料不被杀生物剂法规(在2019年的当时文本中的2012年5月22日的欧洲议会和理事会的第528/2012号法规(EU))涵盖。

附图说明

图1.1显示了源自实施例1的磷光体与未助熔的参考磷光体相比的 X射线粉末衍射图。

图1.2显示了与未用 PrF_3 助熔的对比磷光体相比的实施例1的发射光谱。

图1.3显示了实施例1的粒径分布。

图2.1显示了源自实施例2的磷光体与未助熔的参考磷光体相比的 X射线粉末衍射图。

图2.2显示了与未用 CaF_2 助熔的对比磷光体相比的实施例2的发射光谱。

图2.3显示了实施例2在后续研磨过程后的粒径分布。

图2.4显示了对比磷光体的粒径分布。

图3.1显示了源自实施例3的磷光体与未助熔的参考磷光体相比的 X射线粉末衍射图。

图3.2显示了与未用 H_3BO_3 助熔的对比磷光体相比的实施例2的发射光谱。

图4.1显示了未用助熔剂的 $\text{CaLi}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+},\text{Na}^+(1\%)$ 磷光体的记录图像。

图4.2显示了用NaF作为助熔剂的 $\text{CaLi}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+},\text{Na}^+(1\%)$ 磷光体的记录图像。

[0145] 下文示出的实施例仅用于向本领域技术人员阐明本发明,其对要求保护的所有主题不构成任何限制。

具体实施方式

[0146] 方法

[0147] 粒径分布:根据ISO 13320:2020和USP 429,利用Horiba LA-950激光粒径分析仪

[0148] 定性元素分析:通过具有源自Hitachi的Tabeltop 4000Plus的EDX, 15kV BSE检测器,1000倍放大

[0149] 粉末XRD:使用以Bragg-Brentano几何操作的Panalytical X'Pert PRO MPD衍射仪,使用Cu-K_α辐射和线扫描CCD检测器,记录样品的X射线粉末衍射图。积分时间为20秒,并且步长为0.017°的2θ。

[0150] 发射光谱借助配备有源自Coherent的488nm连续波OBIS激光器和源自Hamamatsu的Peltier冷却(-20°C)的单光子计数光电倍增管(R2658P)的Edinburgh Instruments FLS920光谱仪来记录。带通滤波器用于抑制由单色器引起的n阶反射。

[0151] I. 磷光体

[0152] 实施例1用3摩尔%的PrF₃作为助熔剂的根据本发明的磷光体 (Ca_{0.94}Pr_{0.03}Na_{0.03})Li₂SiO₄

[0153] 将2.8225g (28.2mmol)的CaCO₃、2.2167g (30.0mmol)的Li₂CO₃、1.8025g (30.0mmol)的SiO₂、0.0477g (0.45mmol)的Na₂CO₃和0.1781g (0.9mmol)的PrF₃在玛瑙研钵中的丙酮中混合。将该混合物在空气中在850°C下煅烧12小时以去除有机成分。然后在形成气体(forming gas)气氛(5%H₂/95%N₂)中在850°C下煅烧另外6小时,这得到所需的产品。取出磷光体以进行进一步测量。

[0154] 图1.1显示了源自实施例1的磷光体(上面的图)与未助熔的参考磷光体(下面的归一化的X射线粉末衍射图)相比的X射线粉末衍射图(X射线衍射图)。表明制备了所需的磷光体。

[0155] 图1.2显示了与未用PrF₃助熔的对比磷光体相比的实施例1(虚线)的发射光谱。与实施例1类似地制备对比磷光体(黑线),但未用PrF₃。光谱清楚地表明,通过添加助熔剂可以增加所需波长范围内的强度。

[0156] 图1.3显示了实施例1的粒径分布。测量了D₁₀、D₅₀和D₉₀。确定了以下值:

[0157] D₁₀:14.0μm

[0158] D₅₀:26.7μm

[0159] D₉₀:44.7μm

[0160] 实施例2用2.5重量%的CaF₂作为助熔剂的根据本发明的磷光体 (Ca_{0.98}Pr_{0.01}Na_{0.01})Li₂SiO₄

[0161] 将2.9426g (29.4mmol)的CaCO₃、2.2167g (30.0mmol)的Li₂CO₃、1.8025g (30.0mmol)的SiO₂、0.0511g (0.05mmol)的Pr₆O₁₁、0.0159g (0.15mmol)的Na₂CO₃和0.1102g (2.2029mmol)的CaF₂在玛瑙研钵中的丙酮中混合。将该混合物在空气中在850°C下煅烧12小时以去除有机成分。然后在形成气体气氛(5%H₂/95%N₂)中在850°C下煅烧另外6小时,这得到所需的产品。

[0162] 图2.1显示了源自实施例2的磷光体(上面的图)与未助熔的参考磷光体(下面的归一化的X射线图)相比的X射线粉末衍射图(X射线衍射图)。表明制备了所需的磷光体。

[0163] 图2.2显示了与未用CaF₂助熔的对比磷光体相比的实施例2(虚线)的发射光谱。与实施例1类似地制备对比磷光体(黑线),但未用CaF₂。光谱清楚地表明,通过添加助熔剂可以增加所需波长范围内的强度。

[0164] 图2.3显示了实施例2在后续研磨过程后的粒径分布。粒径因此被粉碎。测量了D₁₀、

D_{50} 和 D_{90} 。确定了以下值：

[0165] D_{10} :7.7 μm

[0166] D_{50} :12.9 μm

[0167] D_{90} :20.7 μm

[0168] 图2.4显示了对比磷光体的粒径分布。测量了 D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 。确定了以下值：

[0169] D_{10} :11.1 μm

[0170] D_{50} :28.9 μm

[0171] D_{90} :85.4 μm

[0172] 发现根据本发明的磷光体的粒径(图1.3)由于助熔剂而对比磷光体的粒径(图2.4)更均匀。根据本发明的磷光体因此可以更容易地掺入到涂层基质中,这可能会导致改善的涂层性能,诸如涂层表面的外观,例如光泽度、质感和触感。

[0173] 实施例3使用不同的助熔剂的对比例,用1重量%的 H_3BO_3 的 $(\text{Ca}_{0.98}\text{Pr}_{0.01}\text{Na}_{0.01})\text{Li}_2\text{SiO}_4$

[0174] 将2.9426g (29.4mmol)的 CaCO_3 、2.2167g (30.0mmol)的 Li_2CO_3 、1.8025g (30.0mmol)的 SiO_2 、0.0511g (0.05mmol)的 Pr_6O_{11} 、0.0159g (0.1500mmol)的 Na_2CO_3 和0.0441g (0.7132mmol)的 H_3BO_3 在玛瑙碗中的丙酮中混合。将该混合物在空气中在850 $^\circ\text{C}$ 下煅烧12小时以去除有机成分。然后在形成气体气氛(5% H_2 /95% N_2)中在850 $^\circ\text{C}$ 下煅烧另外6小时,这得到所需的产品。取出磷光体以进行进一步测量。

[0175] 图3.1显示了源自实施例3的磷光体(上面的图)与未助熔的参考磷光体(下面的归一化的X射线图)相比的X射线粉末衍射图(X射线衍射图)。表明制备了所需的磷光体。

[0176] 图3.2显示了与未用 H_3BO_3 助熔的对比磷光体相比的实施例2(虚线)的发射光谱。与实施例1类似地制备对比磷光体(黑线),但未用 H_3BO_3 。该光谱清楚地表明根据实施例3的磷光体的强度通过添加 H_3BO_3 在所需波长范围内降低。这种助熔剂似乎不合适。

[0177] 因此没有进行进一步的测量。

[0178] 实施例4使用助熔和未助熔的磷光体的记录图像进行视觉比较

[0179] 以类似的方式制备了两种 $\text{CaLi}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+},\text{Na}^+$ (1%)磷光体,将NaF作为助熔剂添加到磷光体之一中。

[0180] 将2.9426g (29.4mmol)的 CaCO_3 、2.2167g (30.0mmol)的 Li_2CO_3 、1.8025g (30.0mmol)的 SiO_2 、0.0511g (0.05mmol)的 Pr_6O_{11} 、0.0159g (0.15mmol)的 Na_2CO_3 和0.1855g (3.0mmol)的NaF在玛瑙研钵中的丙酮中混合。将该混合物在空气中在850 $^\circ\text{C}$ 下煅烧12小时以去除有机成分。然后在形成气体气氛(5% H_2 /95% N_2)中在850 $^\circ\text{C}$ 下煅烧另外6小时,这得到所需的产品。

[0181] 图4.1显示了未用助熔剂的 $\text{CaLi}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+},\text{Na}^+$ (1%)磷光体的记录图像。记录是使用BSE检测器在15kV下以1000倍放大率进行的。

[0182] 图4.2显示了用NaF作为助熔剂的 $\text{CaLi}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+},\text{Na}^+$ (1%)磷光体的记录图像。记录是使用BSE检测器在15kV下以1000倍放大率进行的。

[0183] 很明显,添加助熔剂的样品会产生更均匀的颗粒图像。

[0184] II.应用实施例

[0185] 该程序类似于源自EP 21157055.1的实施例。方法、设备和材料与源自 EP

21157055.1的那些相同。仅替换根据本发明的磷光体(助熔的)。

[0186] 在此正式列出EP 21157055.1的编号,以避免复制引用的段落和表格。

[0187] 1.成膜聚合物的选择

[0188] 1.1不含磷光体和添加剂的组合物的制备

[0189] 1.2将聚合物基质涂覆到石英板上

[0190] 1.3透射率的测量

[0191] 2.添加剂的选择

[0192] 2.1透射率的测量

[0193] 2.2不含磷光体的聚合物基质的涂层性能测试

[0194] 3.抗微生物功效的测试

[0195] 3.1磷光体的选择

[0196] • 根据实施例4,用10摩尔%的NaF助熔的 $\text{CaLi}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+},\text{Na}^+(1\%)$

[0197] • 根据实施例2,用2.5重量%的 CaF_2 助熔的 $\text{CaLi}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+},\text{Na}^+(1\%)$

[0198] 3.2根据本发明的组合物的抗微生物功效测试

[0199] 这里应注意,术语“抗微生物效果”、“抗微生物功效”、“抗微生物作用”和“抗微生物特性”用作同义词。

[0200] 为了测试抗微生物功效,将源自II.3.1的助熔的磷光体各自配制成可固化组合物C。它们根据表1中的数据制备。将50g的玻璃珠加入到相应组合物中,并将混合物在Speedmixer中以2000rpm研磨5分钟。在过滤掉玻璃珠之后,将相应组合物涂布在高光泽轧制铝板上并交联形成干膜厚度约50 μm 的薄膜。现在在基材上存在涂层,其涂层表面应具有抗微生物作用,且其参照物没有预期的抗微生物作用。对比例CE不包含任何磷光体。

[0201] 表1:用于转移(transfer)方法的可固化组合物的配方

	CE [g]	C2-1 [g]	C2-2 [g]	C4-1 [g]	C4-2 [g]
CAB™ 381-2	6.82	6.82	6.82	6.82	6.82
乙酸丁酯	38.64	38.64	38.64	38.64	38.64
[0202] $\text{CaLi}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+},\text{Na}^+(1\%) \text{CaF}_2$		0.90	1.33		
$\text{CaLi}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+},\text{Na}^+(1\%) \text{NaF}$				0.90	1.33
TIB Kat® 218	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Desmodur® N 3390	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55

[0203] 3.2.1转移方法

[0204] 测试是对枯草芽孢杆菌进行的,其用于DVGW(德国天然气和水技术科学协会)Arbeitsblatt W 294“UV-Geräte zur Desinfektion in der Wasserversorgung”[Standard W 294“UV Instruments for Disinfection in Water Supply(供水消毒用紫外线仪器)”]中的UV系统的生物剂量学测试。作为一种革兰氏阳性孢子形成性细菌,它对UV辐射特别不敏感,因此非常适合作为测试UV辐射的抗微生物作用的最坏情况。

[0205] 所使用的测试生物体是枯草芽孢杆菌斯氏(spizizenii)亚种(DSM 347, ATCC

6633)。将1ml的最终浓度为 10^7 个细胞/毫升的枯草芽孢杆菌悬浮液均匀分布在无菌CAS0琼脂板上,以确保营养琼脂的铺满性覆盖。将施加的细菌悬浮液在营养琼脂上于室温($22 \pm 2^\circ\text{C}$)下平衡 300 ± 30 秒。通过稀释相应细菌菌株的预培养物来产生细菌悬浮液。在无菌去离子水中进行稀释。测试生物体的预培养物在灭菌CAS0肉汤中产生。在搅拌的水浴中将枯草芽孢杆菌的预培养物在 30°C 下在持续搅拌下温育 16 ± 1 小时。通过具有血球计数器(Thoma计数室)的显微镜检查来确定预培养物的细胞滴定度。

[0206] 转移方法的目的是模拟涂层表面在接近真实条件下在干燥的无生命表面上的抗微生物作用。为此,将如上所述获得的涂层切成 $2.5\text{cm} \times 4\text{cm}$ 的大小,并压在具有 $90 \pm 1\text{g}$ 定义重量的铺满接种有枯草芽孢杆菌的营养琼脂板上 60 ± 5 秒。该步骤将半干燥形式的细菌转移到涂层表面。随后,将基材放入空的皮氏培养皿中,涂覆和接种的一面朝上,并在室温下在光照下温育0小时、1小时、2小时、3小时、5小时。

[0207] 为了测试通过所述上转换效应的抗微生物功效,还另外在室温下在黑暗中将具有涂覆和接种面的基材温育0小时、1小时、2小时、3小时、5小时。

[0208] 在温育时间内,所有样品和没有UV上转换颗粒的参考物均一式三份,并在有光照和无光照的情况下进行测试。

[0209] 通过接触试验确定可培养性(culturability)来检测适当温育时间后的抗微生物效果(EP 21157055.1的图1)。

[0210] 为了测试枯草芽孢杆菌的可培养性,将基材在0小时、1小时、2小时、3小时、5小时的温育时间后将涂覆和接种的一面压在具有 $90 \pm 1\text{g}$ 定义重量的无菌营养琼脂板上 60 ± 5 秒。然后将营养琼脂在静态条件下在 30°C 下温育 24 ± 1 小时。视觉定性评估形成的细菌菌落。

[0211] 3.2.2转移方法的结果

[0212] 在转移方法中,可以通过枯草芽孢杆菌的可培养性的降低来检查细菌上的任何生长抑制效果。

[0213] 与CE和在黑暗中温育的样品(表1)相比,根据本发明的实施例2和4的磷光体引起根据本发明的可固化组合物C2-1、C2-2、C4-1和C4-2中的枯草芽孢杆菌的可培养性的显著降低。可固化组合物CE的对比样品的涂层表面上的粘附细菌的可培养性随着温育期的增加显示出显著的生长抑制。即使仅在温育1小时后,在恒定光照下也可测量到这种减少。可培养性的下降增加,直到在恒定光照下5小时的温育时间。在黑暗中温育的组合物在5小时的温育期内未显示出可培养性的任何降低。

[0214] 由于在黑暗中温育的样品表面上,在5小时的时间段内可培养细菌的数量没有变化,可以显示磷光体的抗微生物效果仅存在于光照状态。

[0215] 未添加上转换颗粒的可固化组合物CE在光照或黑暗状态下均未显示出对枯草芽孢杆菌的生长抑制作用(表1)。

[0216] 另外,聚合物基质没有显示出任何真正的污染。这通过没有事先将细菌转移到其上的样品片的接触测试来检查。

[0217] 因此可以确定,助熔的磷光体在由根据本发明的可固化组合物产生的根据本发明的涂层中表现出抗微生物功效。

[0218] 表2:可固化组合物的抗微生物功效

[0219]

组合物	抗微生物功效	
	光照	黑暗
CE	无	无
C2-1	是	无
C2-2	是	无
C4-1	是	无
C4-2	是	无

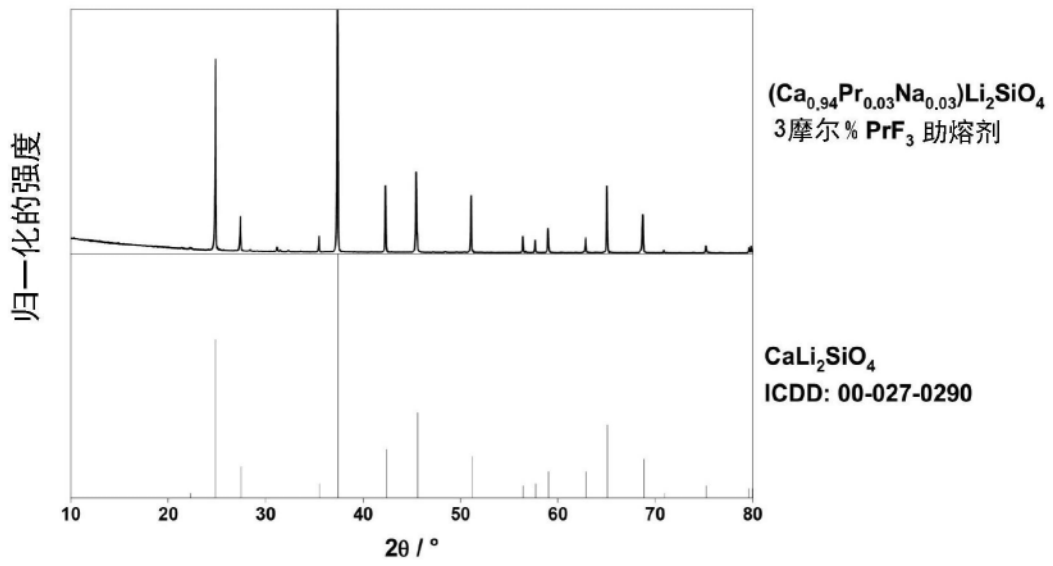


图1.1

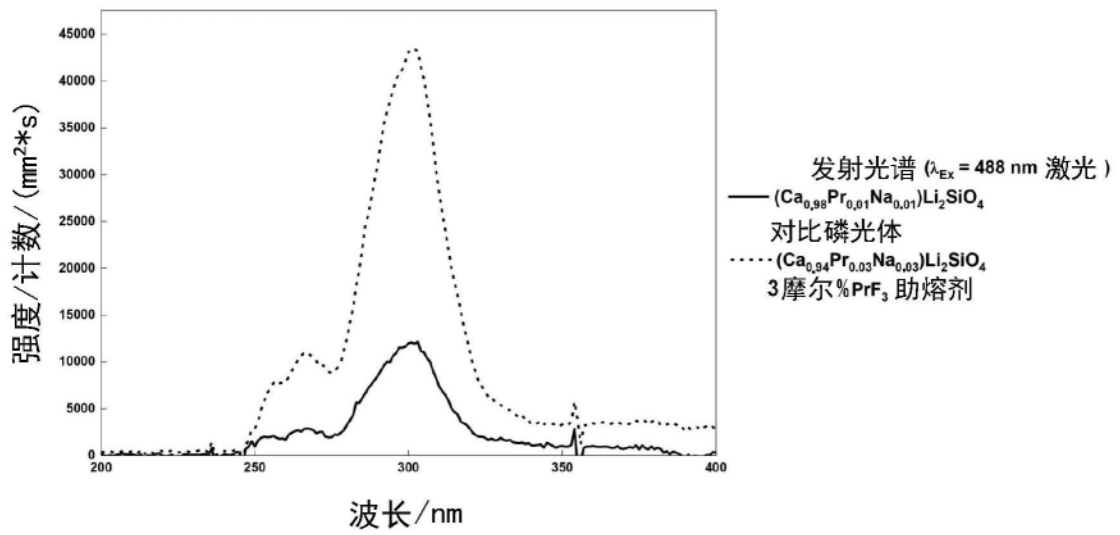


图1.2

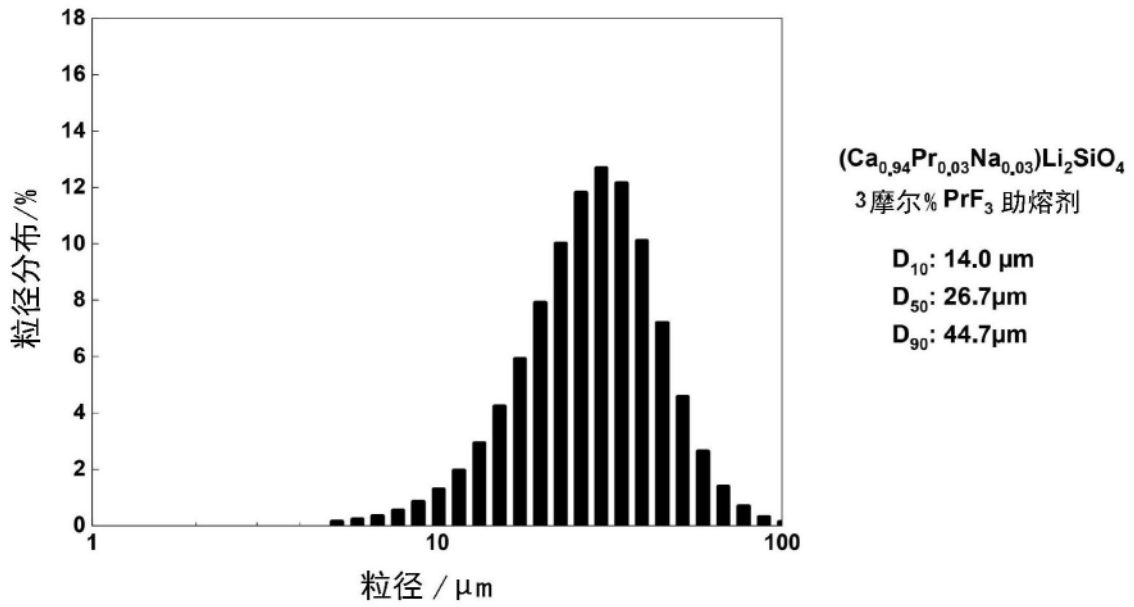


图1.3

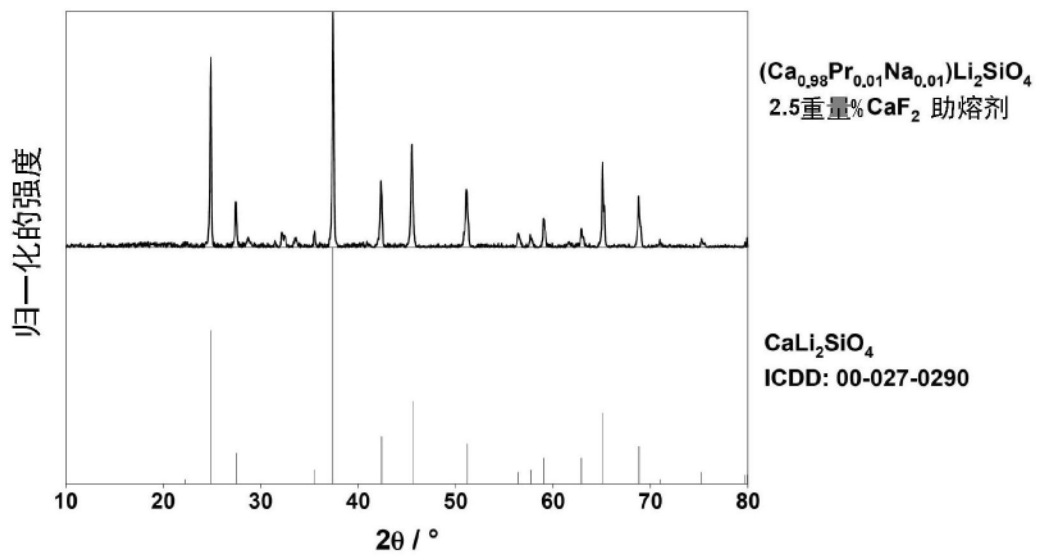


图2.1

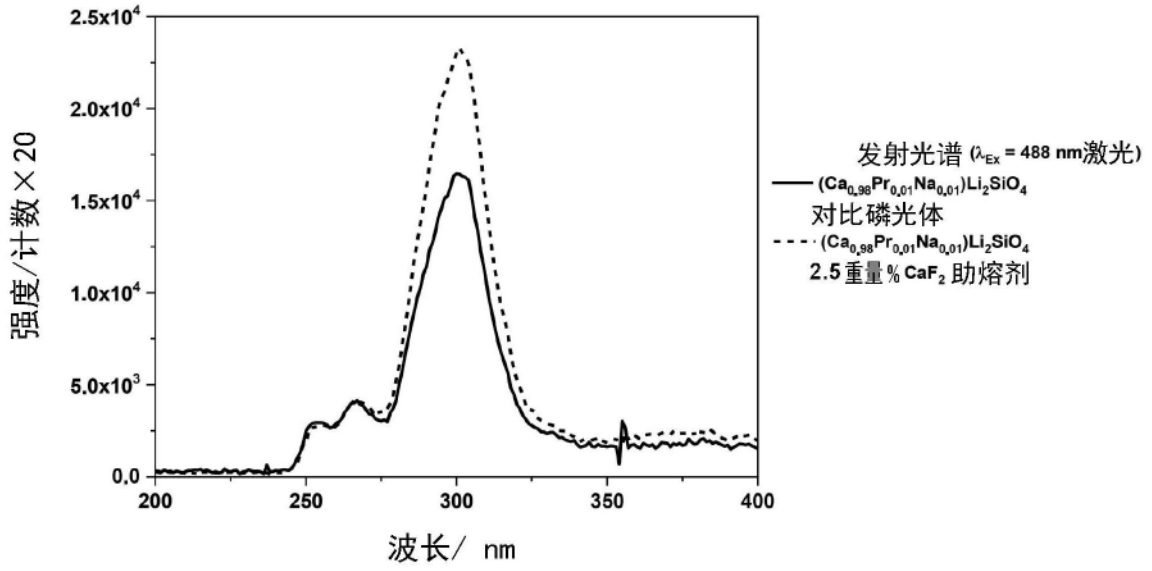


图2.2

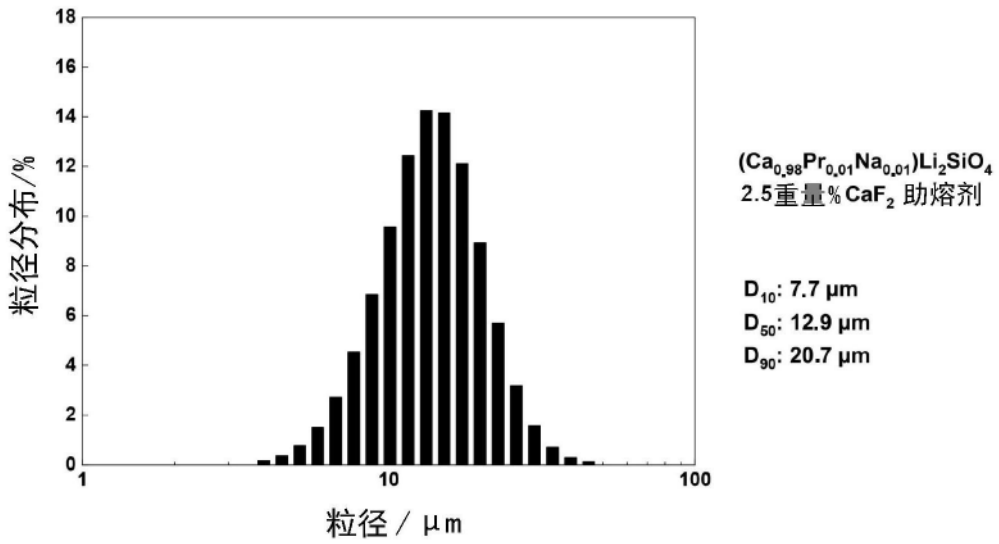


图2.3

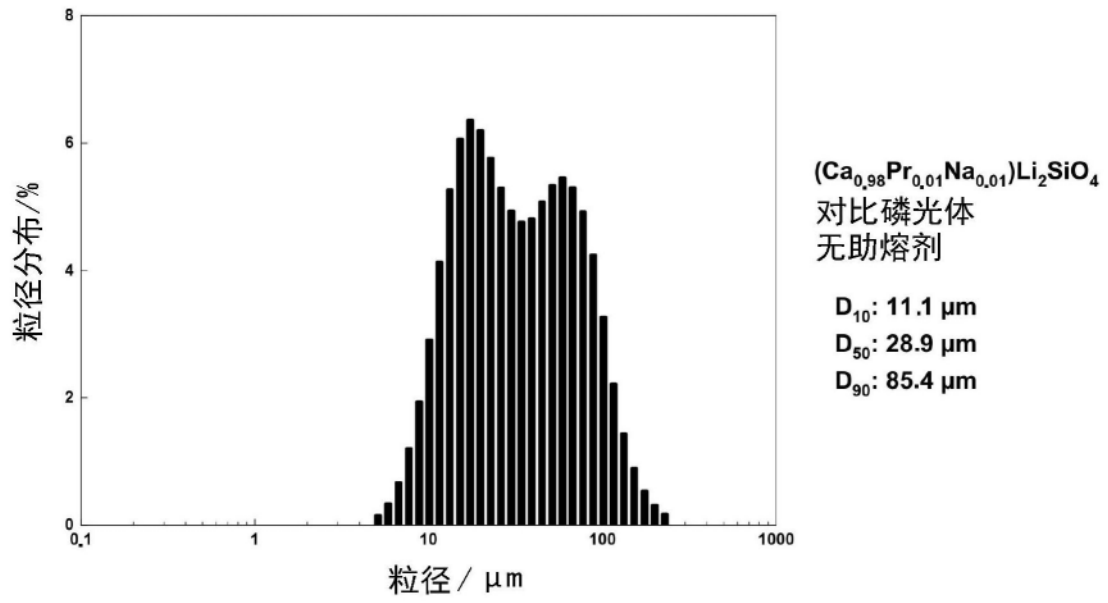


图2.4

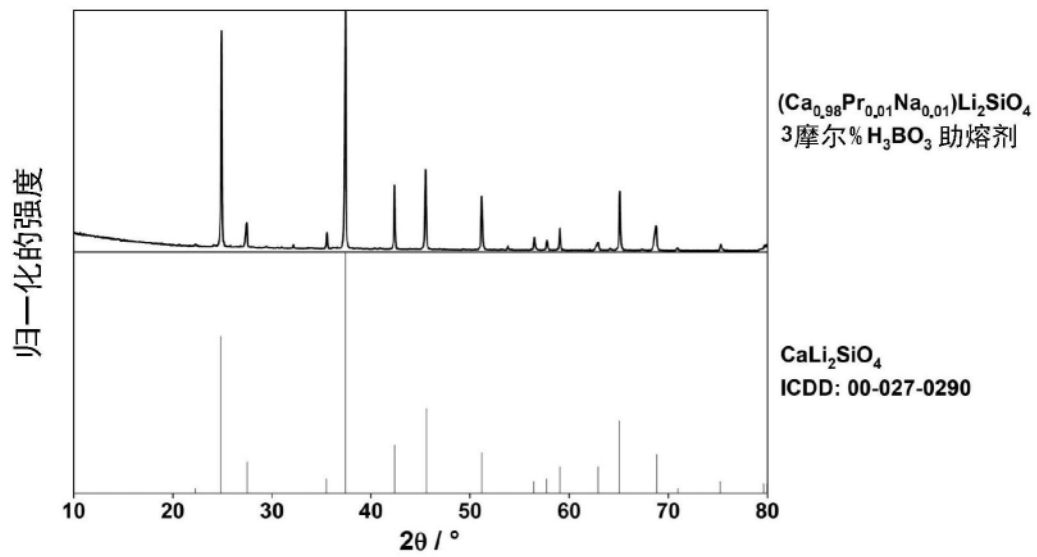


图3.1

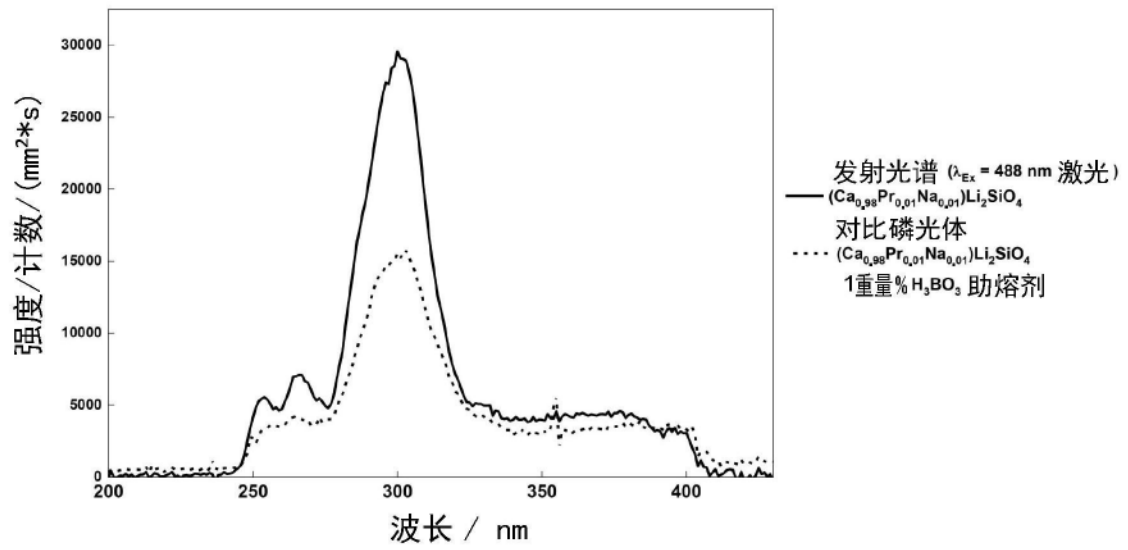
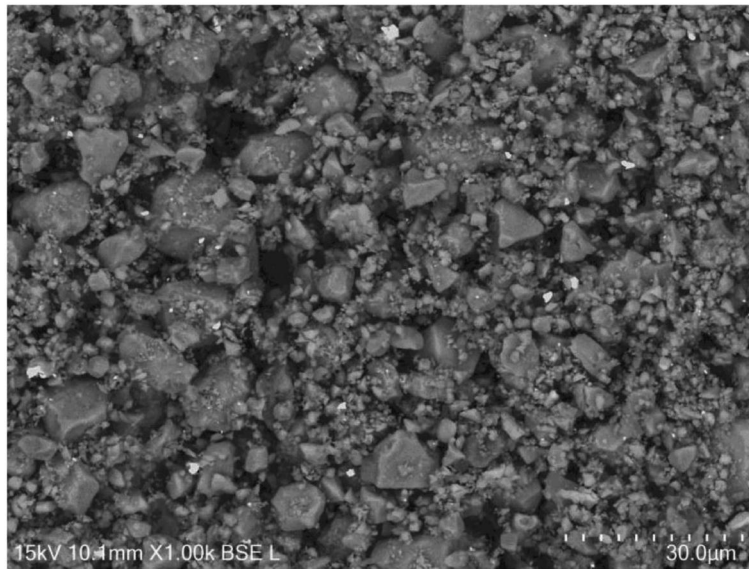
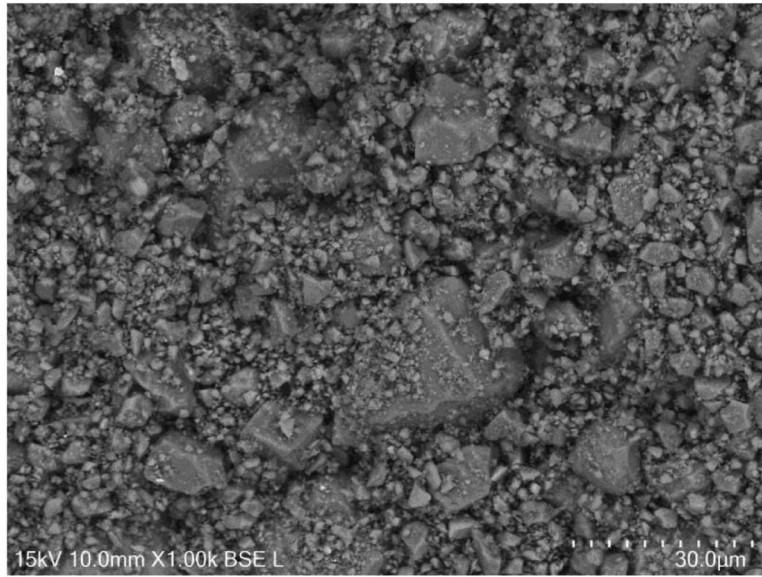


图3.2



$\text{CaLi}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+},\text{Na}^+(1\%)$

图4.1



$\text{CaLi}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+},\text{Na}^+(1\%)$ 10 摩尔% NaF

图4.2