

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2023-138393
(P2023-138393A)

(43)公開日 令和5年10月2日(2023.10.2)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 K 11/08 (2006.01)	C 0 9 K 11/08	B 4 G 0 7 3
C 0 1 B 33/20 (2006.01)	C 0 1 B 33/20	4 H 0 0 1
C 0 9 K 11/59 (2006.01)	C 0 9 K 11/59	4 H 0 1 1
A 0 1 N 59/06 (2006.01)	A 0 1 N 59/06	Z
A 0 1 P 3/00 (2006.01)	A 0 1 P 3/00	
審査請求 未請求 請求項の数 15		OL 外国語出願 (全30頁)

(21)出願番号 特願2023-34713(P2023-34713)
 (22)出願日 令和5年3月7日(2023.3.7)
 (31)優先権主張番号 22162614.6
 (32)優先日 令和4年3月17日(2022.3.17)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 欧州特許庁(EP)

(71)出願人 519414848
 エボニック オペレーションズ ゲーエム
 ベーハー
 Evonik Operations G
 mbH
 ドイツ連邦共和国 4 5 1 2 8 エッセン
 レリングハウザー シュトラッセ 1 - 1 1
 Rellinghauser Stra
 sse 1 - 1 1, 4 5 1 2 8 Ess
 en, Germany
 (74)代理人 110002538
 弁理士法人あしたば国際特許事務所
 (72)発明者 シモーネ シュルテ
 ドイツ連邦共和国 4 5 1 3 3 エッセン
 ボブブッシュ 3 0

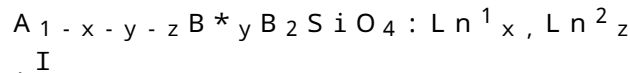
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アップコンバージョン蛍リン光体の調製方法

(57)【要約】 (修正有)

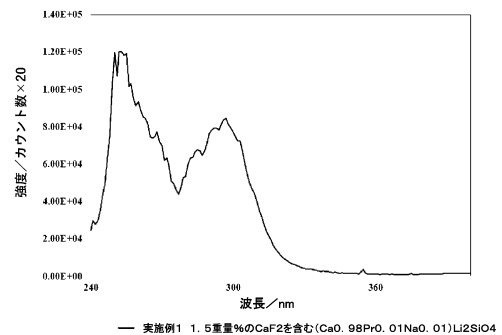
【課題】本発明の目的は、アップコンバージョン蛍リン光体の調製のための最適化された方法を提供することである。

【解決手段】本発明は、一般式(I)



のアップコンバージョン蛍リン光体の調製方法であって、以下の：混合物を調製するステップと、混合物を熱装置の反応チャンバに導入するステップと、加熱ランプを用いて熱処理温度に達するまで混合物を加熱するステップと、加熱した混合物を熱処理するステップであって、保持時間が少なくとも0.02時間である、ステップと、冷却ランプを維持しながら、熱処理した材料を室温に冷却までステップと、式(I)によるケイ酸塩系ランタノイドイオンドープ蛍リン光体を得るステップと、を含む方法に関する。

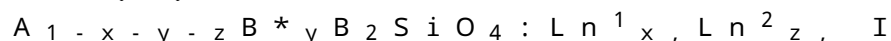
【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I)



(式中)

x = 0.0001 - 0.0500 ;

z = 0.0000 又は z = 0.0001 から 0.3000、但し y = x + z であり ;

A は、Mg、Ca、Sr 及び Ba からなる群から選択され ;

B は、Li、Na、K、Rb 及び Cs からなる群から選択され ;

B* は、Li、Na 及び K からなる群から選択され、B は B* と同じであるか、又は B は B* と同じではなく、好ましくは B 及び B* は同じではなく ;

Ln¹ は、プラセオジウム (Pr)、エルビウム (Er) 及びネオジウム (Nd) からなる群から選択され ;

Ln² は、ガドリニウム (Gd) から選択される)

のアップコンバージョン蛍リン光体の調製方法であって、以下のステップ :

- 以下 :

i) 硝酸ランタノイド、炭酸ランタノイド、カルボン酸ランタノイド、好ましくは酢酸ランタノイド、硫酸ランタノイドから選択される少なくとも 1 つのランタノイド塩及び / 又は酸化ランタノイド、好ましくは Pr₆O₁₁ 及び / 又は Gd₂O₃ であって、前記ランタノイド酸化物又はランタノイド塩中のランタノイドイオンがプラセオジウム、ガドリニウム、エルビウム、ネオジウムから選択され、共ドーピングの場合は、これらのうちの少なくとも 2 つである、ランタノイド塩及び / 又は酸化ランタノイドと、

ii) ケイ酸塩、好ましくはケイ酸塩塩、特に好ましくは前記ケイ酸塩のアルカリ金属塩、又は二酸化ケイ素と、

iii) リチウム塩又はリチウム化合物から選択され、任意にナトリウム塩及びカリウム塩から選択される、少なくとも 1 つのアルカリ土類金属塩及び少なくとも 1 つのアルカリ金属塩、好ましくはアルカリ金属ケイ酸塩又はアルカリ金属炭酸塩、好ましくはリチウム塩の塩、好ましくはケイ酸リチウム、特に好ましくは炭酸リチウム、炭酸カルシウム及び炭酸ナトリウムと、任意に

iv) ハロゲン化アンモニウム、好ましくは塩化アンモニウム、アルカリ金属ハロゲン化物、好ましくは塩化ナトリウム、フッ化ナトリウム、臭化ナトリウム、フッ化リチウム又は塩化リチウム、アルカリ土類金属ハロゲン化物、好ましくは塩化カルシウム又はフッ化カルシウム、及びランタノイドハロゲン化物、好ましくはフッ化プラセオジウム又は塩化プラセオジウムの群から選択される少なくとも 1 つのフラックスと、

を用いて混合物を調製するステップと、

- 前記混合物を熱装置の反応チャンバに導入するステップと、
- 10 / 時 ~ 400 / 時、好ましくは 50 / 時 ~ 350 / 時、特に好ましくは 80 / 時 ~ 300 / 時の加熱ランプを用いて、600 ~ 1000 未満、好ましくは 650 ~ 900 の熱処理温度に達するまで前記混合物を加熱するステップと、

- 前記加熱した混合物を 600 ~ 1000 未満、好ましくは 650 ~ 900 の温度で熱処理するステップであって、保持時間が少なくとも 0.02 時間である、ステップと、

- 10 / 時 ~ 400 / 時、好ましくは 50 / 時 ~ 350 / 時、特に好ましくは 80 / 時 ~ 300 / 時の冷却ランプを維持しながら、前記熱処理した材料を室温まで冷却するステップと、

- 式 (I) によるケイ酸塩系ランタノイドイオンドーピング蛍リン光体を得るステップと、を含む方法。

【請求項 2】

前記混合物が溶媒なしで調製されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記混合物が、前記反応チャンバに導入される前に粉碎及び/又は圧縮されることを特徴とする、請求項 1 又は 2 のいずれかに記載の方法。

【請求項 4】

前記反応物の総量に対して、少なくとも 0.01 重量% ~ 10.0 重量%、好ましくは少なくとも 0.5 重量% ~ 6.0 重量%、特に好ましくは 1.5 重量% ~ 4.0 重量%のフラックスが使用されることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

前記熱処理がバッチ式で又は連続的に行われることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

前記熱装置が、バッチ式炉、好ましくはマuffle 炉、空気循環炉、チャンバ炉、トロリーハース炉若しくは流動床炉、又は連続炉、好ましくはプッシュスルー炉、フロースルー炉、回転管炉、ドラム炉、トンネル炉、垂直炉若しくはパーテルノステル炉であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

回転管炉又はドラム炉を使用する場合、前記混合物を導入する前に作業管又はドラムを加熱することが必要であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

前記熱処理が空気雰囲気下で行われることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

前記反応物の総量に対して 1.0 重量%を超えるランタノイドイオンを使用する場合、前記熱処理された材料の前記冷却前に、還元雰囲気下、600 ~ 1000 未満、好ましくは 650 ~ 900 の温度で、少なくとも 0.02 時間、好ましくは少なくとも 0.5 時間、特に好ましくは少なくとも 3 時間の前記保持時間でさらなる熱処理を行うことが好ましいことを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

前記還元雰囲気が、CO 含有雰囲気又はフォーミングガス、好ましくはアルゴン - 水素混合物又は窒素 - 水素混合物 (97/3 及び 95/5) であることを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記ランタノイドがプラセオジウムであることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

前記アルカリ金属がナトリウム又はリチウムであることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 13】

前記アルカリ土類金属がカルシウムであることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 14】

前記蛍リン光体がプラセオジウムでドーブされていることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 15】

前記冷却したシリケート系ランタノイドイオンドーブ蛍リン光体が粉碎されることを特徴とする、請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アップコンバージョン蛍リン光体の調製方法に関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 2 】

ヒトは毎日、細菌、真菌及びウイルスなどの数百万の微生物にさらされている。これらの微生物の多くは有用であり、又は必要でさえある。それにもかかわらず、これらの有害性の低い代表的なもの他に、病気の原因となったり、又は死に至ったりさえする細菌、真菌及びウイルスもある。

【 0 0 0 3 】

微生物は、他人との日々の関わりや他人が使用した物品への接触によって伝播され得る。とりわけ衛生に配慮されている場所では、表面に抗菌仕上げが施されている。使用分野は特に、病院及び外来患者の健康福祉施設における医療機器及び消費者物品の表面である。これらに加えて、公共圏、食品及び飲料部門、並びに動物飼育における表面がある。病原性微生物の拡散は、今日では、介護部門や医療、そしてヒトが閉鎖空間で活動する場合にはどこでも大きな課題となっている。現在の特定のリスクは、標準的な抗生物質に非感受性となっている、いわゆる多剤耐性菌の発生の増加である。

10

【 0 0 0 4 】

接触面を介した病原体の拡散のリスクを低減するために、標準的な衛生対策に加えて、抗菌技術及び抗菌材料が利用されている。化学物質や物理的方法の使用は、微生物の増殖プロセスに重大な影響を与える可能性がある。物理的方法として、例えば熱、冷氣、放射線又は超音波などが挙げられる。化学的方法の中でも、ハロゲン、金属イオン、有機化合物及び染料、有毒ガスなどが既知である。

【 0 0 0 5 】

化学的及び物理的方法は、大半の場合、微生物の破壊にきわめて効果的であるが、それらの効果は短期間に過ぎず、化学的方法は耐性の発現を促し、保護される表面の破壊につながるため、一部の状況下での一部の用途では不適切である。しかし、特に化学有機物質の場合における最大の欠点は、ヒトに対する危険性又は毒性である。長年、消毒剤として使用されてきた特定の物質、例えばホルムアルデヒドは、今や癌を引き起こすとして、又は環境にきわめて有害であるとして疑われている。

20

【 0 0 0 6 】

抗菌作用を有する表面は、これらの課題の解決に重要な貢献をすることができる。そのような抗菌特性を生成するための現在の標準的な方法によって、材料に組み込まれた有効成分、例えば銀粒子、銅粒子、それらの金属酸化物、又は第四級アンモニウム化合物が主に利用される。これには、しばしば、抗菌金属、抗菌金属酸化物、又は抗菌金属酸化物混合物を加工してナノ粒子を得て、次いでそれらを塗料、コーティング又はポリマー材料に混合することが伴う。金属粒子の幅広い使用が疑わしいのは、この重金属のヒトと環境に及ぼす長期的影響を評価することはほぼ不可能なためである。

30

【 0 0 0 7 】

例えば、国際公開第 2 0 1 9 / 1 9 7 0 7 6 号は、アンチモンズ酸化物とマンガン酸化物の両方を含有する層で仕上げた粒子を開示している。当業者は、水分の存在下でマイクロスケールのガルバニ電池を発生させ、マイクロスケールの電界によって殺菌作用を生じる金属の電気化学的特性のために、抗菌性表面が生成されることを認識している。

【 0 0 0 8 】

同様に、例えば水、ガス又は表面を消毒するために、UV照射が医療や衛生において使用できることが既知である。例えば、UV照射は、水中の通性病原性微生物の数を低減するために、飲料水処理で長い間使用されてきた。これは好ましくは 2 0 0 n m ~ 2 8 0 n m の波長範囲の UV - C 照射を使用して行われる。異なる波長の電磁放射線の使用では、各種のタンパク質、微生物、組織又は細胞に存在するアミノ酸 / 核酸 (例えば DNA 又は RNA)、個々の酸同士のペプチド結合の異なる吸収作用を考慮すべきである。例えば DNA / RNA は、2 0 0 n m ~ 3 0 0 n m の波長範囲の電磁放射線を良好に吸収し、特に 2 5 0 n m ~ 2 8 0 n m で良好に吸収するため、この放射線は DNA / RNA の不活性化に特に好適である。したがって、そのような照射によって、病原性微生物 (とりわけウイルス、細菌、酵母、カビ) を不活化することが可能である。照射の持続時間及び強度によ

40

50

って、DNA又はRNAの構造を破壊することができる。したがって、代謝活性細胞を不活性化し、及び/又はそれらの増殖能力を失わせることができる。紫外線による照射の利点は、微生物が紫外線への耐性を発現できないことである。しかし、これらの物理的方法では、特定の装置が必要となり、一般に訓練された人員によって定期的に反復する必要があり、これによりこれらの方法を広く使用することが困難となる。

【0009】

さらに、紫外線の波長範囲からの電磁放射線の直接照射と同様に、いわゆるアップコンバージョンの効果の利用も既知である。これは、紫外線を上回る波長を有する電磁放射線、とりわけ可視光又は赤外線を、より短い波長を有する電磁放射線に変換することができる蛍リン光体粒子を、個々の蛍リン光体粒子によって所望の波長を有する放射線の放出が行えるように、使用するものである。

10

【0010】

独国特許第102015102427号は、UV光の波長範囲の電磁放射線の放出体に関する。蛍リン光体粒子は、放出体を形成する材料の表面近くの領域又は放出体のコーティングに埋め込まれている。ここで一般的に述べられているのは、加工の途中で蛍リン光体粒子が材料に形成されるコーティングに直接添加され、特定の材料が好適な稠度又は粘度を有するべきであることである。独国特許第102015102427号は、好適なポリマー及び添加剤については言及していない。

【0011】

米国特許出願公開第2009/0130169A1号及び国際公開第2009/064845A2号は、ポリ塩化ビニル、アクリロイルブタジエン、ポリオレフィン、ポリカーボネート、スチレン又はナイロンに導入できる蛍リン光体について記載し、蛍リン光体は蛍リン光体のアップコンバージョン特性によって病原性微生物を死滅させる。これらは1800~2900の温度で調製される蛍リン光体である。米国特許出願公開第2009/0130169A1号及び国際公開第2009/064845A2号は、抗菌作用があると主張されている当該蛍リン光体を含む組成物を開示しているが、アップコンバージョン特性の証拠も微生物学的実験も示していない。これらの文献に開示されている方法は、アップコンバージョン特性を有する蛍リン光体ではなく、代わりに非晶質及びガラス状の生成物を生じる。

20

【0012】

さらに、米国特許出願公開第2009/0130169A1号明細書及び国際公開第2009/064845A2号は、コーティング組成物中の成分の相溶性及び例えば塗料表面などのコーティング表面の特性について言及していない。しかし、コーティング表面の外観は、消費者にとって最も重要である。

30

【0013】

コーティング及び塗料に対する要求は多様である。原則として、コーティング層又は塗料コーティングには、2つのタスク又は機能、即ち、保護機能及び装飾機能がある。以下、単に「コーティング層」という用語を記載すべき場合、両方のタイプのコーティングが意図されている。それらは木材、金属又はプラスチックなどの材料を装飾、保護、保存する。したがって、一方では明るく光沢のあるコート層が必要であり、他方では化学的及び機械的安定性、コーティングでの一定の滑り、又は特定の感触を確保するための連続コーティング層が必要である。

40

【0014】

国際公開第2009/064845A2号とは対照的に、特許出願PCT/EP2020/077798は、アップコンバージョンを示す蛍リン光体及びその調製を開示している。2000nm~400nmの範囲、特に800nm~400nmの範囲のより低いエネルギー及びより長い波長を有する電磁放射線を照射すると、そのような蛍リン光体は、400nm~100nmの範囲、好ましくは300nm~200nmの範囲のより高いエネルギー及びより短い波長を有する電磁放射線を放出することができ、その結果、それらはコーティング層における抗菌蛍リン光体としての使用に好適である。

50

【 0 0 1 5 】

例えば、欧州特許第 3 9 2 9 2 5 4 号は、少なくとも 1 つのフィルム形成ポリマーと、P C T / E P 2 0 2 0 / 0 7 7 7 9 8 の教示による少なくとも 1 つのアップコンバージョン蛍リン光体と、任意に少なくとも 1 つの添加剤と、任意に少なくとも 1 つの硬化剤とを含む組成物を記載している。これらの蛍リン光体を含むコーティング層は、他の特性、特に貯蔵安定性を著しく損なうことなく抗菌作用を有することが示された。

【 0 0 1 6 】

しかし、P C T / E P 2 0 2 0 / 0 7 7 7 9 8 による方法によって調製した蛍リン光体は不均一な粒径分布を示し、このことによりこれらの蛍リン光体をコーティングマトリックスに組み込むときに特定の課題を生じることも見出された。欧州特許第 3 9 2 9 2 5 4 号明細書の教示によって抗菌コーティング層がもたらされるが、蛍リン光体の発光の強度を上昇可能であることがさらに望ましいであろう。

【 0 0 1 7 】

公開前の欧州特許出願第 2 1 1 6 7 9 8 4 . 0 号は、

- 少なくとも 1 つのフィルム形成ポリマーと、
- 任意に少なくとも 1 つの添加剤と、
- 任意に少なくとも 1 つの硬化剤と、
- 少なくとも 1 つアップコンバージョン蛍リン光体とを、

反応物の総量に対して最大 3 . 5 重量%のフラックスと共に含む、抗菌特性を有するコーティングの製造のために、使用することを提案した。

【 0 0 1 8 】

上記の刊行物及び未公開の欧州特許出願第 2 1 1 6 7 9 8 4 . 0 号はすべて、これらのアップコンバージョン蛍リン光体の調製方法を記載しているが、これらの方法は実験室規模でのみ行われている。これはメノウ乳鉢及びマッフル炉の使用を伴った。そのような機器の寸法は当然制限される。したがって、これらの方法は、アップコンバージョン蛍リン光体の工業的調製に最適に使用することができない。方法の方式は非実用的であり、時間及びコストがかかる。さらに、これらの方法によって比較的大量に調製されたアップコンバージョン蛍リン光体は、再現性を示さないことが見出された。材料が十分なアップコンバージョンを示さなかった、又は抗菌作用が不十分であった。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 9 】

【 特許文献 1 】 国際公開第 2 0 1 9 / 1 9 7 0 7 6 号パンフレット

【 特許文献 2 】 独国特許第 1 0 2 0 1 5 1 0 2 4 2 7 号明細書

【 特許文献 3 】 米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 0 1 3 0 1 6 9 A 1 号明細書

【 特許文献 4 】 国際公開第 2 0 0 9 / 0 6 4 8 4 5 A 2 号パンフレット

【 特許文献 5 】 P C T / E P 2 0 2 0 / 0 7 7 7 9 8

【 特許文献 6 】 欧州特許第 3 9 2 9 2 5 4 号明細書

【 特許文献 7 】 公開前の欧州特許出願第 2 1 1 6 7 9 8 4 . 0 号明細書

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 2 0 】

したがって、本発明の目的は、アップコンバージョン蛍リン光体の調製のための最適化された方法を明記することであった。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 2 1 】

この目的を達成するために、一般式 (I)

$$A_1 - x - y - z B^* y B_2 Si O_4 : Ln^1 x, Ln^2 z, I$$

(式中、

$x = 0 . 0 0 0 1 - 0 . 0 5 0 0 ;$

10

20

30

40

50

$z = 0.0000$ 又は $z = 0.0001 \sim 0.3000$ 、但し $y = x + z$ であり；

A は、Mg、Ca、Sr 及び Ba からなる群から選択され；

B は、Li、Na、K、Rb 及び Cs からなる群から選択され；

B* は、Li、Na 及び K からなる群から選択され、B は B* と同じであるか、又は B は B* と同じではなく、好ましくは B 及び B* は同じではなく；

L_{n1} は、プラセオジウム (Pr)、エルビウム (Er) 及びネオジウム (Nd) からなる群から選択され；

L_{n2} は、ガドリニウム (Gd) から選択される)

のアップコンバージョン蛍リン光体の調製方法であって、以下の：

- 混合物を；

i) 硝酸ランタノイド、炭酸ランタノイド、カルボン酸ランタノイド、好ましくは酢酸ランタノイド、硫酸ランタノイドから選択される少なくとも1つのランタノイド塩及び/又は酸化ランタノイド、特に好ましくは Pr_6O_{11} 及び/又は Gd_2O_3 であって、ランタノイド酸化物又はランタノイド塩中のランタノイドイオンがプラセオジウム、ガドリニウム、エルビウム、ネオジウムから選択され、共ドーピングの場合は、これらのうちの少なくとも2つである、ランタノイド塩及び/又は酸化ランタノイドと、

ii) ケイ酸塩、好ましくはケイ酸塩塩、特に好ましくはケイ酸塩のアルカリ金属塩、又は二酸化ケイ素と、

iii) リチウム塩又はリチウム化合物から選択され、任意にナトリウム塩及びカリウム塩から選択される、少なくとも1つのアルカリ土類金属塩及び少なくとも1つのアルカリ金属塩、好ましくはアルカリ金属ケイ酸塩又はアルカリ金属炭酸塩、好ましくはリチウム塩の塩、好ましくはケイ酸リチウム、特に好ましくは炭酸リチウム、炭酸カルシウム及び炭酸ナトリウムと、任意に

iv) ハロゲン化アンモニウム、好ましくは塩化アンモニウム、アルカリ金属ハロゲン化物、好ましくは塩化ナトリウム、フッ化ナトリウム、臭化ナトリウム、フッ化リチウム又は塩化リチウム、アルカリ土類金属ハロゲン化物、好ましくは塩化カルシウム又はフッ化カルシウム、及びランタノイドハロゲン化物、好ましくはフッ化プラセオジウム又は塩化プラセオジウムの群から選択される少なくとも1つのフラックスと、

を用いて調製するステップと、

- 混合物を熱装置の反応チャンバに導入するステップと、

- $100 \text{ /時} \sim 400 \text{ /時}$ 、好ましくは $500 \text{ /時} \sim 3500 \text{ /時}$ 、特に好ましくは $800 \text{ /時} \sim 3000 \text{ /時}$ の加熱ランプを用いて、 $600 \sim 1000$ 未満、好ましくは $650 \sim 900$ の熱処理温度に達するまで混合物を加熱するステップと、

- 加熱した混合物を $600 \sim 1000$ 未満、好ましくは $650 \sim 900$ の温度で熱処理するステップであって、保持時間が少なくとも 0.02 時間である、ステップと、

- $100 \text{ /時} \sim 400 \text{ /時}$ 、好ましくは $500 \text{ /時} \sim 3500 \text{ /時}$ 、特に好ましくは $800 \text{ /時} \sim 3000 \text{ /時}$ の冷却ランプを維持しながら、熱処理した材料を室温まで冷却するステップと、

- 式 (I) によるケイ酸塩系ランタノイドイオンドープ蛍リン光体を得るステップと、
を含む方法に関する。

【0022】

「熱処理」という用語は、本明細書では、焼成、予備焼成、熱処理、又は熱還元を意味すると理解される。

本発明による方法により、驚くべきことに、再現可能な量のアップコンバージョン蛍リン光体を調製することが今や可能になる。

【0023】

本発明による方法で有利なのは、加熱及び冷却ランプのために、装置材料が保護されることである。したがって、使用される装置は、材料疲労につながるおそれのある突然の温度ストレスを受けない。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 4 】

好ましくは、保持時間は 0 . 5 時間、好ましくは 3 時間、特に好ましくは 6 時間又は 1 2 時間であるが、4 8 時間以下である。したがって、当業者は経済的理由から、これらの時間内で保持時間を変更することができる。

【 0 0 2 5 】

保持時間の間、熱処理温度は一定に保たれることが好ましい。

【 0 0 2 6 】

混合物は、好ましくは、例えばドラムフープミキサ、ドラムローラーミキサ、ダブルコーンミキサ、コンテナミキサ、ドラムミキサなどのバッチ式ミキサ、又は例えばパドルミキサ、押出機及びフローミキサなどの連続ミキサによって調製することができる。他のミキサも考えられる。 10

【 0 0 2 7 】

混合物は、好ましくは溶媒なしで調製される。

【 0 0 2 8 】

好ましくは、混合物は、反応チャンバに導入される前に粉碎及び / 又は圧縮される。

【 0 0 2 9 】

反応チャンバに導入する前の混合物の均一性は、要求される製品品質を達成する上で大きな役割を果たすことができる。この均一性を達成するために、好ましくは粉碎を使用して、成分 i 、 $i i$ 、 $i i i$ 及び任意に $i v$ の粒径分布をより均一にしてもよい。粉碎は、湿式粉碎又は乾式粉碎によって行われ得る。乾式粉碎は、例えばボールミル、攪拌ボールミル、ピンドディスクミル、インパクトミル、シフターミル、スパイラルジェットミル、流動床ジェットミル又はスチームジェットミルで行われ得る。湿式粉碎は、例えばローターステータ分散システム / 分散機、攪拌ボールミル又はコロイドミルで行われ得る。 20

【 0 0 3 0 】

後続の圧縮 / 造粒は、炉の必要な作業容積を減少させ、ダスト形成を防止若しくは最小化し、及び / 又は成分の脱混合を妨げるといった利点を有する。圧縮は、湿式又は乾式で行われ得る。顆粒に達する及び顆粒を含む圧縮粉末は、圧縮によって調製することができる。ローラープレス / 圧縮機又は同様の技術が圧縮に使用され得る。

【 0 0 3 1 】

好ましくは、反応物の総量に対して、少なくとも 0 . 0 1 重量 % ~ 1 0 . 0 重量 %、好ましくは少なくとも 0 . 5 重量 % ~ 6 . 0 重量 %、特に好ましくは 1 . 5 重量 % ~ 4 . 0 重量 % のフラックスが使用される。 30

【 0 0 3 2 】

熱処理はバッチ式又は連続式で行うことが好ましい。熱装置の幾何学的形状に応じて、1 つのそのような方法の方式が好都合であり、当業者はそれに応じて評価して用いることができる。

【 0 0 3 3 】

熱装置は、好ましくはバッチ式炉、好ましくはマッフル炉、空気循環炉、チャンバ炉、トロリーハース炉若しくは流動床炉若しくは反応器、又は連続炉、好ましくはプッシュスルー炉、フロースルー炉、回転管炉、ドラム炉、トンネル炉、垂直炉若しくはパーテルノステル炉である。 40

【 0 0 3 4 】

これらの炉は、好ましくは気密及び / 又は透気性に構成することができ、電気又は天然ガスで運転され得る。

【 0 0 3 5 】

炉構造は、好ましくは、本質的に加熱、熱処理及び冷却からなる本発明による方法が、それぞれのランプ及び保持時間に従って確実に実施できるようにする必要がある。

【 0 0 3 6 】

回転管炉又はドラム炉を使用する場合、作業管又はドラムを最初に混合物なしで加熱することが好ましい。作業管が必要な温度に到達したら、混合物を導入する。その構造のた 50

めに、その保持時間を短縮することができ、それに応じて高いスループットを生じることができる。生成物が容器内に直ちに供給されるため、冷却ランプを有する本発明の冷却ステップを省略してもよい。

【0037】

好ましくは、熱処理は、例えばトンネル炉、フロースルー炉、プッシュプレート炉などのさらなるバッチ式又は連続式炉と組み合わせて回転管炉内で行う。

【0038】

熱処理は、完全に又は部分的に大気雰囲気下で行うことが好ましい。

【0039】

本発明による方法を還元雰囲気中で行う場合、熱装置は好ましくは気密であるべきである。

10

【0040】

空気雰囲気下で実施する場合、熱装置の透気性が有利であろう。

【0041】

本発明による方法は、好ましくは空気雰囲気及び還元雰囲気下で行うことが考えられる。熱装置は、この目的のためにそのような複合ユニットを有するべきである。

【0042】

好ましくは、反応チャンパ内の熱装置は、セラミックからなる及び/又はセラミックファイラー及び/又はセラミックコーティングを設けた1つ以上の容器を有する。反応物及び/又は生成物と反応しない他の材料からなる容器も使用され得る。これらの容器は、反応チャンパ内（例えば：パーテルノステルリフト上、キャリッジ上、連続ベルト上など）で静止する又は移動できるように設置され得る。

20

【0043】

反応物の総量に対して1.0重量%を超えるランタノイドイオンを使用する場合、熱処理された材料の冷却前に、還元雰囲気下、600 ~ 1000 未満、好ましくは650 ~ 900 の温度で、少なくとも0.02時間、好ましくは少なくとも0.5時間、特に好ましくは少なくとも3時間の保持時間でさらなる熱処理を行うことが好ましい。

【0044】

還元雰囲気は、好ましくはCO含有雰囲気又はフォーミングガス、好ましくはアルゴン-水素混合物又は窒素-水素混合物（97/3及び95/5）である。

30

【0045】

本発明による方法では、ランタノイドは好ましくはプラセオジウムであり、アルカリ金属は好ましくはナトリウム又はリチウムであり、アルカリ土類金属は好ましくはカルシウムである。

【0046】

使用され得る好ましい二酸化ケイ素は、Evonikの商品名Aerosil（登録商標）300、200、OX50、200V及び300Vを有する製品である。

【0047】

好ましくは、本発明による方法によって調製した蛍リン光体は、プラセオジウムでドーブされる。

40

【0048】

好ましくは、冷却したシリケート系ランタノイドイオンドーブ蛍リン光体を粉砕する。

【0049】

本発明による方法によって調製した蛍リン光体は、後処理によってコーティングすることができる。コーティングしたアップコンバージョン蛍リン光体及び未コーティングのアップコンバージョン蛍リン光体は、抗菌作用を有するコーティング材料で使用することができる。

【0050】

以下に提示されるのは、本発明を当業者に解明するためにのみ役立つ例であり、特許請求される主題のすべてにおいていかなる制限も構成しない。

50

【図面の簡単な説明】

【0051】

【図1】図1は、本発明による方法によって調製した蛍リン光体の発光スペクトルを示す。

【実施例】

【0052】

方法

Horiba LA-950レーザー粒径分析計を用いた、ISO 13320:2020及びUSP 429に準拠する粒径分布

日立のTabletop 4000 Plus、15kV BSE検出器、倍率1000倍を用いたEDXによる定性元素分析、

粉末XRD：試料のX線粉末回折図は、Cu-K放射線及びラインスキャンCCD検出器を使用する、ブラッグ-ブレンタノ(Bragg-Brentano)ジオメトリで動作するBruker D2 Phaser粉末回折計を使用して記録した。積分時間は20秒、ステップ幅は $0.017^{\circ} 2\theta$ であった。

発光スペクトルは、Coherentの488nm連続波OBISレーザー及びHamamatsuのペルチェ冷却(-20)単一光子計数光電子増倍管(R2658P)を備えたEdinburgh Instruments FLS920分光計を用いて記録した。エッジフィルタを使用して、モノクロメータによって引き起こされる二次及び高次反射を抑制した。

QuantachromeのNova 2000e装置を使用したISO 9277:2010、DIN 66131に準拠したBET表面積測定。

結晶化度(DOC)は、粉末回折図における全成分の結晶面積の非晶質面積に対する比に関する情報を与える。結晶化度は、結晶性画分及び非晶質画分の下総面積から計算される。

【0053】

【数1】

$$DOC = \frac{\text{結晶面積}}{\text{結晶面積} + \text{非晶質面積}}$$

30

【0054】

DIN EN ISO 787-11:1995-10に準拠するバルク及び重装かさ密度測定。

本発明による方法による、6kg規模での、フラックスとして1.5重量%のCaF₂を含む蛍リン光体(Ca_{0.98}Pr_{0.01}Na_{0.01})Li₂SiO₄の調製例

CaCO₃ 2.47kg、Li₂CO₃ 1.86kg、SiO₂ 1.51kg、Na₂CO₃ 13.36g、Pr₆O₁₁ 42.95g及びCaF₂ 92.62gをドラムフープミキサで混合して、ピンドディスクミルによって粉碎した。粉碎した混合物を次いでローラー圧縮機を使用して圧縮した。粉碎及び圧縮された混合物を3.2lセラミックボックス3個に分配した。各ボックスに混合物2kgを充填した。次いでボックスをチャンバ炉に移した。充填されたボックス(バッチ)を、90/時の加熱ランプによって850の温度まで加熱した。850の熱処理温度に到達したら、バッチを空气中で6時間焼成した。次いで、90/時の冷却ランプを維持しながら、蛍リン光体を室温まで冷却した。冷却した粗材料様の蛍リン光体をボックスから取り出し、ジョークラッシュャによって予備粉碎することができた。予備粉碎した蛍リン光体を、エアジェットミルを用いて、

D₁₀: 2.6 μmD₅₀: 3.6 μmD₉₀: 6 μm

50

の粒径分布まで粉碎した。

反応物 6 k g のバッチで、収量 4 . 8 k g の蛍リン光体を調製できた。

本発明による方法によって調製した蛍リン光体は、U V - C 範囲の発光スペクトルにおけるアップコンバージョン特性及び抗菌作用を示した。

【 0 0 5 5 】

理論比較例 1 (C E 1) 未公開の欧州特許出願 E P 2 1 1 6 7 9 8 4 . 0 による、フラックスとして 1 . 5 重量 % の C a F ₂ を有する蛍リン光体 (C a _{0 . 9 8} P r _{0 . 0 1} N a _{0 . 0 1}) L i ₂ S i O ₄ の調製

反応物 6 k g のバッチの場合、方法を行えるようにするために、理論上、坩堝 6 0 0 個を準備する必要があり、マッフル炉 2 0 0 個が存在する必要がある。この計算は、マッフル炉の収容能力に基づいていた。理論的には、6 0 m l セラミック坩堝 3 個がマッフル炉に適合し、これらの坩堝は各々反応混合物 1 0 g を収容することができる。この計算を考慮すると、先行技術から既知の方法は経済的に実行可能でなかったことは明らかである。

10

【 0 0 5 6 】

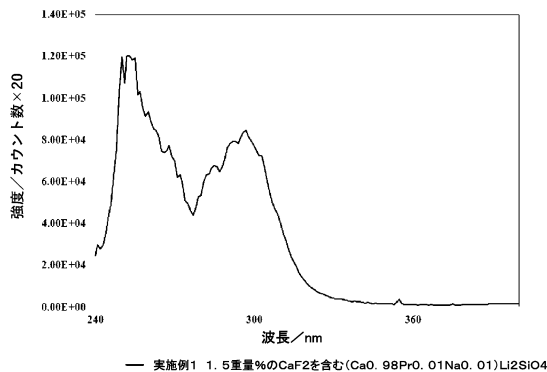
比較例 2 (C E 2) : 加熱ランプなし及び冷却ランプなしの 6 k g 規模での、フラックスとして 1 . 5 重量 % の C a F ₂ を有する蛍リン光体 (C a _{0 . 9 8} P r _{0 . 0 1} N a _{0 . 0 1}) L i ₂ S i O ₄ の調製

上記の実施例と同様に反応物を混合し、3 . 2 l セラミックボックスに分配した。しかし、加熱ランプを省略した。セラミックボックスがすべて破損したことがわかった。熱処理後、冷却ランプを維持せずに蛍リン光体を室温まで冷却した。損傷したセラミックボックスは回復不能な程度まで破損していた。収量 0 k g の蛍リン光体を得た。セラミック材料で汚染された蛍リン光体を廃棄した。

20

【 図 面 】

【 図 1 】



30

【 外国語明細書 】

40

50

202100281

1

Process for the preparation of up-conversion phosphors

The invention relates to a process for the preparation of up-conversion phosphors.

5

Every day, humans are exposed to millions of microorganisms such as bacteria, fungi and viruses. Many of these microorganisms are useful or even necessary. Nevertheless, as well as these less harmful representatives, there are also disease-causing or even deadly bacteria, fungi and viruses.

10

10

Microorganisms can be transmitted through daily interaction with other people and contact with articles that have been used by others. Surfaces are given an antimicrobial finish especially in hygiene-sensitive areas. Fields of use are in particular surfaces of medical devices and consumer articles in hospitals, and in outpatient health and welfare facilities.

15

In addition to these, there are surfaces in the public sphere, in the food and drink sector and in animal keeping. The spread of pathogenic microorganisms is a great problem nowadays in the care sector and in medicine, and wherever humans associate in an enclosed space. A particular risk at present is the increased occurrence of what are called multiresistant germs that have become insensitive to standard antibiotics.

20

20

In order to reduce the risk of spread of pathogens via contact surfaces, in addition to standard hygiene measures, antimicrobial technologies and materials are being utilized. Chemical substances or the use of physical methods can have a critical influence on the process of propagation of microorganisms. The physical methods include, for example, heat, cold, radiation or ultrasound, etc. Among the chemical methods, halogens, metal ions, organic compounds and dyes, toxic gases, etc., are known.

25

Even though chemical and physical methods are extremely effective in the destruction of microorganisms in most cases, they have only a short-lived effect, chemical methods promote the development of resistances and are unsuitable for some applications under some circumstances since they lead to destruction of the surfaces to be protected. The greatest disadvantage, however, specifically in the case of chemical organic substances, is the hazard or toxicity to man. Particular substances, for example formaldehyde, which found use as disinfectant for many years, are now suspected of causing cancer or of being extremely harmful to the environment.

30

35

30

40

50

202100281

2

- Surfaces with antimicrobial action can make a crucial contribution to the solution of these problems. The standard processes nowadays for generation of such antimicrobial properties make use predominantly of active ingredients incorporated into the material, for example silver particles, copper particles, metal oxides thereof or quaternary ammonium compounds. This frequently involves processing the antimicrobial metals, metal oxides or metal oxide mixtures to give nanoparticles and then mixing them into paints, coatings or polymer materials. The broad use of metal particles is questionable since it is barely possible to assess the long-term effect of this heavy metal on man and the environment.
- For example, WO 2019/197076 discloses particles finished with a layer containing both antimony tin oxide and manganese oxide. The person skilled in the art is aware that the antimicrobial surfaces are produced on account of the electrochemical characteristics of metals which, in the presence of moisture, develop microscale galvanic cells and, by virtue of the microscale electrical fields, germ-killing action.
- It is likewise known that UV radiation can be used in medicine or in hygiene, in order, for example, to disinfect water, gases or surfaces. For instance, UV radiation has long been used in drinking water treatment to reduce the number of facultatively pathogenic microorganisms in the water. This is preferably done using UV-C radiation in the wavelength range between 200 nm and 280 nm. The use of electromagnetic radiation with different wavelengths should take account of the different absorption of the different proteins, the amino acids/nucleic acids (e.g. DNA or RNA) present in microorganisms, tissues or cells, and peptide bonds between the individual acids. For instance, DNA/RNA has good absorption of electromagnetic radiation in the wavelength range between 200 nm and 300 nm, and particularly good absorption between 250 nm and 280 nm, and so this radiation is particularly suitable for inactivation of DNA/RNA. It is thus possible to inactivate pathogenic microorganisms (viruses, bacteria, yeasts, moulds inter alia) with such irradiation. Depending on the duration and intensity of the irradiation, the structure of DNA or RNA can be destroyed. Thus, metabolically active cells are inactivated and/or their capacity for propagation can be eliminated. What is advantageous about irradiation with UV radiation is that the microorganisms are unable to develop resistance thereto. However, these physical methods require specific apparatuses and generally have to be repeated regularly by trained personnel, which makes it difficult for these methods to be used widely.
- Furthermore, as well as direct irradiation with electromagnetic radiation from the wavelength range of UV radiation, the exploitation of the "up-conversion" effect is also known. This uses

10

20

30

40

50

202100281

3

phosphor particles with which electromagnetic radiation having wavelengths above UV radiation, especially visible light or infrared radiation, can be converted to electromagnetic radiation having shorter wavelength, such that it is possible to achieve the emission of radiation having the desired wavelength by the individual phosphor particles.

5

10

DE 10 2015 102 427 relates to a body that emits electromagnetic radiation in the wavelength range of UV light. Phosphor particles are embedded in the body in a near-surface region within the material from which the body is formed or in a coating on the body. All that is stated here in general terms is that the phosphor particles are added directly to a coating to be formed on the material in the course of processing, where the particular material should have a suitable consistency or viscosity. DE 10 2015 102 427 is silent with regard to suitable polymers and additives.

10

US 2009/0130169 A1 and WO 2009/064845 A2 describe phosphors that can be introduced into polyvinyl chlorides, acryloylbutadienes, polyolefins, polycarbonates, polystyrenes or nylon, which kill pathogenic microorganisms by virtue of the up-conversion property of the phosphors. These are phosphors that are prepared at a temperature of 1800-2900°C. While US 2009/0130169 A1 and WO 2009/064845 A2 do disclose a composition comprising said phosphors having an asserted antimicrobial action, they do not demonstrate either evidence of the up-conversion property or microbiological experiments. The process disclosed in these documents does not result in a phosphor having an up-conversion property, but instead in an amorphous and glass-like product.

15

20

20

Moreover, US 2009/0130169 A1 and WO 2009/064845 A2 are silent as regards the compatibility of the component in the coating composition and the properties of the coating surfaces, such as the paint surfaces, for example. However, the appearance of coating surfaces is paramount for the consumer.

25

30

The demands on coatings and paints are diverse. In principle, coating layers or paint coatings have two tasks or functions: the protective and the decorative function. If merely the term "coating layer" should be stated below, both types of coating are intended. They decorate, protect and preserve materials such as wood, metal or plastic. Accordingly, bright and glossy coat layers are required on the one hand, and a continuous coat layer on the other hand for assurance of chemical and mechanical stability, a certain glide over the coatings or a particular feel.

30

35

40

50

202100281

4

In contrast to WO 2009/064845 A2, the patent application PCT/EP2020/077798 discloses phosphors exhibiting up-conversion and the preparation thereof. On irradiation with electromagnetic radiation having lower energy and longer wavelength in the range from 2000 nm to 400 nm, in particular in the range from 800 nm to 400 nm, such phosphors may
5 emit electromagnetic radiation having higher energy and shorter wavelength in the range from 400 nm to 100 nm, preferably in the range from 300 nm to 200 nm, with the result that they are suitable for use as antimicrobial phosphors in coating layers.

10

For instance, EP 3 929 254 describes a composition comprising at least one film-forming
10 polymer, at least one up-conversion phosphor according to the teaching of PCT/EP2020/077798, optionally at least one additive and optionally at least one curing agent. It was shown that coating layers comprising these phosphors have antimicrobial action without the other properties, in particular the storage stability, being significantly impaired.

15

However, it was also found that the phosphors prepared by a process according to PCT/EP2020/077798 exhibit an inhomogeneous particle size distribution, which presents a particular challenge when incorporating these phosphors into a coating matrix. Even though the teaching of EP 3929254 leads to antimicrobial coating layers, it would additionally be
20 desirable to be able to increase the intensity of the emission of the phosphors.

20

The as-yet unpublished European patent application EP 21167984.0 proposed using, for the production of coatings having an antimicrobial property comprising

- at least one film-forming polymer,
- 25 - optionally at least one additive,
- optionally at least one curing agent,
- at least one up-conversion phosphor with

at most 3.5% by weight of flux, based on the overall amount of the reactants.

30

While all of the publications mentioned above and the as-yet unpublished European patent
30 application EP 21167984.0 describe a process for the preparation of these up-conversion phosphors, these processes have been conducted only on the laboratory scale. This involved using agate mortars and muffle furnaces. The dimensions of such equipment are naturally limited. These processes can therefore not be used optimally for the industrial preparation of the up-conversion phosphors. The process regime is impractical and time-
35 and cost-intensive. In addition, it has been found that the up-conversion phosphors prepared in relatively high amounts by these processes do not exhibit any reproducibility.

40

50

202100281

5

Either the material did not display any sufficient up-conversion or the antimicrobial action was inadequate.

It was therefore an object of the present invention to specify an optimized process for the preparation of up-conversion phosphors.

10

To achieve this object, a process is proposed for the preparation of an up-conversion phosphor of the general formula (I)



with

$x = 0.0001 - 0.0500$;

$z = 0.0000$ or $z = 0.0001$ to 0.3000 with the proviso that: $y = x + z$;

A being selected from the group consisting of Mg, Ca, Sr and Ba;

B being selected from the group consisting of Li, Na, K, Rb and Cs;

B^* being selected from the group consisting of Li, Na and K, where B is the same as B^* or B is not the same as B^* , and preferably B and B^* are not the same;

Ln^1 being selected from the group consisting of praseodymium (Pr), erbium (Er) and neodymium (Nd);

Ln^2 being selected from gadolinium (Gd),

20

comprising the following steps:

- preparing a mixture with:

i) at least one lanthanoid salt selected from lanthanoid nitrates, lanthanoid carbonates, a lanthanoid carboxylate, preferably lanthanoid acetates, a lanthanoid sulfate, and/or a lanthanoid oxide, preferably Pr_6O_{11} and/or Gd_2O_3 , where the lanthanoid ion in the lanthanoid oxide or lanthanoid salt is selected from praseodymium, gadolinium, erbium, neodymium and, for co-doping, preferably at least two of these,

ii) providing a silicate, preferably a silicate salt, particularly preferably an alkali metal salt of the silicate, or a silicon dioxide,

iii) providing at least one alkaline earth metal salt and at least one alkali metal salt, preferably an alkali metal silicate or an alkali metal carbonate, selected from a

30

40

50

202100281

6

lithium salt or a lithium compound and optionally selected from a sodium salt and potassium salt, preferably the salt of the lithium salt, preferably a lithium silicate, particularly preferably a lithium carbonate, a calcium carbonate and a sodium carbonate, and optionally

5 iv) at least one flux selected from the group of the ammonium halides, preferably ammonium chloride, alkali metal halides, preferably sodium chloride, sodium fluoride, sodium bromide, lithium fluoride or lithium chloride, alkaline earth metal halides, preferably calcium chloride or calcium fluoride, and lanthanoid halides, preferably praseodymium fluoride or praseodymium chloride, 10

10

- introducing the mixture into a reaction chamber of a thermal apparatus,

- heating the mixture until a thermal treatment temperature is reached of from 600°C to < 1000°C, preferably from 650°C to 900°C, with a heating ramp of from 10°C/h – 400°C/h, preferably 50°C/h – 350°C/h, particularly preferably 80°C/h – 300°C/h, 15

15

- thermally treating the heated mixture at a temperature of from 600°C to < 1000°C, preferably at 650°C to 900°C, the holding time being at least 0.02 h, 20

20

20 - cooling the thermally treated material to room temperature while maintaining a cooling ramp of from 10°C/h – 400°C/h, preferably 50°C/h – 350°C/h, particularly preferably 80°C/h – 300°C/h,

20

- obtaining a silicate-based lanthanoid ion-doped phosphor according to formula (I). 25

25

The term "thermal treatment" is understood here to mean calcination, precalcination, heat treatment, or thermal reduction. 30

30

With the process according to the invention, it is now possible, surprisingly, to prepare up-conversion phosphors in reproducible amounts. 30

30

What is advantageous with the process according to the invention is the preservation of the apparatus materials on account of the heating and cooling ramps. Apparatuses used therefore do not experience any sudden temperature stress that might lead to material fatigue. 35

35

40

50

202100281

7

Preferably, the holding time is 0.5 h, preferably 3 h, particularly preferably 6 h or 12 h, but no more than 48 h. A person skilled in the art can accordingly vary the holding time within these times for reasons of economics.

5 Preferably, the thermal treatment temperature is kept constant during the holding time. 10

The mixture can preferably be prepared by means of batchwise mixers, such as for example drum hoop mixers, drum roller mixers, double-cone mixers, container mixers, drum mixers, or continuous mixers such as for example paddle mixers, extruders, and flow mixers. Other mixers are also conceivable.

10 The mixture is preferably prepared without solvent.

15 Preferably, the mixture is ground and/or compacted before being introduced into the reaction chamber.

The uniformity of the mixture before introduction into the reaction chamber can play a large role in achieving the required product quality. In order to achieve this uniformity, grinding may preferably be used to make the particle size distribution of components i, ii, iii and optionally iv more uniform. The grinding may be effected by means of wet grinding or dry grinding. Dry grinding may for example be conducted in ball mills, stirred ball mills, pinned disc mills, impact mills, sifter mills, spiral jet mills, fluidized-bed jet mills or steam jet mills. Wet grinding may for example be conducted in rotor-stator dispersing systems/dispersers, stirred ball mills or colloid mills.

25 Subsequent compacting/granulation has the advantage of reducing the required working volume of the furnace, preventing or minimizing dust formation and/or counteracting demixing of the components. Compacting may be effected wet or dry. Compacted powder up to and including granules can be prepared by the compacting. Roller presses/compactors or similar technologies may be used for the compacting.

30 Preferably, at least 0.01% – 10.0% by weight, preferably at least 0.5% – 6.0% by weight and particularly preferably 1.5% – 4.0% by weight, of flux is used, based on the overall amount of the reactants.

35

40

50

202100281

8

The thermal treatment is preferably conducted batchwise or continuously. Depending on the geometry of the thermal apparatuses, one such process regime is expedient, which the person skilled in the art can accordingly assess and employ.

5 The thermal apparatus is preferably batchwise furnaces, preferably muffle furnaces, air circulation furnaces, chamber furnaces, trolley hearth furnaces or fluidized-bed furnaces or reactor, or continuous furnaces, preferably push-through furnaces, flow-through furnaces, rotary tube furnaces, drum furnaces, tunnel furnaces, vertical furnaces or paternoster furnaces. 10

10

These furnaces can preferably be constructed gas-tight and/or gas-permeable, and may be operated electrically or with natural gas.

15 The furnace construction must preferably ensure that the process according to the invention, which consists essentially of heating, thermal treatment and cooling, can be conducted with adherence to the respective ramps and holding time. 20

20 When using rotary tube furnaces or drum furnaces, it is preferably for the working tube or drum to first be heated without mixture. Once the working tube has reached the necessary temperature, the mixture is introduced. On account of its construction, the holding times thereof can be short and correspondingly high throughputs can be generated. The cooling step of the invention with the cooling ramp may be dispensed with, since the product is immediately discharged into a vessel.

25 Preferably, the thermal treatment is conducted in a rotary tube furnace in combination with a further batchwise or continuous furnace, such as for example tunnel furnace, flow-through furnace, push plate furnace. 30

30 The thermal treatment is preferably conducted completely or partially under air atmosphere.

Should the process according to the invention be conducted in a reducing atmosphere, the thermal apparatus should preferably be gas-tight.

35 When conducted under air atmosphere, gas permeability of the thermal apparatus would be advantageous.

40

50

202100281

9

It is conceivable for the process according to the invention to preferably be conducted under air atmosphere and reducing atmosphere. The thermal apparatus should have such a combined unit for this purpose.

5 Preferably, the thermal apparatus in the reaction chamber has one or more vessels made from ceramics and/or provided with ceramic fillers and/or ceramic coatings. Vessels made from other materials which do not enter into any reactions with the reactants and/or the product may also be used. These vessels may be installed so as to be stationary or movable in the reaction chamber (for example: on a paternoster lift, on a carriage, on a continuous belt,
10 etc.).

When using more than 1.0% by weight of lanthanoid ions, based on the overall amount of the reactants, prior to the cooling of the thermally treated material there is preferably conducted a further thermal treatment under reducing atmosphere at a temperature of from
15 600°C to < 1000°C, preferably at 650°C to 900°C, with the holding time being at least 0.02 h, preferably at least 0.5 h, particularly preferably at least 3 h.

The reducing atmosphere is preferably CO-containing atmospheres or a forming gas, preferably argon-hydrogen mixtures or nitrogen-hydrogen mixtures (97/3 and 95/5).
20

For the process according to the invention, the lanthanoids are preferably praseodymium, the alkali metals are preferably sodium or lithium and the alkaline earth metals are preferably calcium.

25 Preferred silicon dioxides that may be used are the products with the trade names Aerosil® 300, 200, OX50, 200V and 300V from Evonik.

Preferably, the phosphor prepared by the process according to the invention is doped with praseodymium.
30

Preferably, the cooled silicate-based lanthanoid ion-doped phosphor is ground.

The phosphors prepared by the process according to the invention can be coated by an aftertreatment. Coated and uncoated up-conversion phosphors can be used in coating
35 materials having antimicrobial action.

40

50

202100281

10

Added hereinafter are examples that serve solely to elucidate this invention to the person skilled in the art and do not constitute any restriction at all of the subject-matter claimed.

Methods

5

10

Particle size distribution to ISO 13320:2020 and USP 429, with a Horiba LA-950 Laser Particle Size Analyzer

10

Qualitative elemental analysis by means of EDX with a Tabeltop 4000Plus from Hitachi, 15 kV BSE detector, 1000x magnification

15

Powder XRD: The X-ray powder diffractograms of the samples were recorded using a Bruker D2 Phaser powder diffractometer operating in Bragg-Brentano geometry, using Cu-K_α radiation and a line scan CCD detector. The integration time was 20 s and the step width was 0.017° 2θ.

20

The emission spectra were recorded with the aid of an Edinburgh Instruments FLS920 spectrometer equipped with a 488 nm continuous-wave OBIS laser from Coherent and a Peltier-cooled (-20°C) single-photon counting photomultiplier from Hamamatsu (R2658P). Edge filters were used to suppress second- and higher-order reflections caused by the monochromators.

20

25

BET surface area measurements to ISO 9277:2010, DIN 66131 using a Nova 2000e instrument from Quantachrome.

30

The degree of crystallinity (DOC) gives information on the ratio of the crystalline area to the amorphous area of all components in a powder diffractogram. The degree of crystallinity is calculated from the total area under the crystalline and amorphous fractions:

30

$$DOC = \frac{\text{Crystalline area}}{\text{Crystalline area} + \text{Amorphous area}}$$

30

Bulk and tamped density measurement to DIN EN ISO 787-11:1995-10.

40

50

202100281

11

- Example Preparation of a phosphor (Ca_{0.98}Pr_{0.01}Na_{0.01})Li₂SiO₄ with 1.5% by weight of CaF₂ as flux on a 6 kg scale in accordance with the process according to the invention** 10
- 2.47 kg of CaCO₃, 1.86 kg of Li₂CO₃, 1.51 kg of SiO₂, 13.36 g of Na₂CO₃, 42.95 g of Pr₆O₁₁, and 92.62 g of CaF₂ were mixed in a drum hoop mixer and ground by means of a pinned disc mill. The ground mixture was then compacted using a roller compactor. The ground and compacted mixture was distributed between three 3.2 l ceramic boxes. Each box was filled with 2 kg of the mixture. The boxes were then transferred into a chamber furnace. The filled boxes (batch) were heated to a temperature of 850°C with a heating ramp of 90°C/h. When the thermal treatment temperature of 850°C was reached, the batch was calcined in air for 6 h. The phosphor was then cooled to room temperature while maintaining a cooling ramp of 90°C/h. The cooled, coarse material-like phosphor could be removed from the boxes and pre-comminuted by means of a jaw crusher. The pre-comminuted phosphor was ground to a particle size distribution of 20
- D₁₀: 2.6 μm
D₅₀: 3.6 μm
D₉₀: 6 μm
- with an air jet mill.
- 25 With a batch of 6 kg of reactants, a yield of 4.8 kg of phosphors could be prepared.
- Fig. 1 shows an emission spectrum of the phosphor prepared by the process according to the invention. 30
- 30 The phosphor prepared by the process according to the invention exhibited an up-conversion property in the emission spectrum in the UV-C range and an antimicrobial action.

40

50

202100281

12

Theoretical comparative example 1 (CE1) Preparation of a phosphor in accordance with the as-yet unpublished European patent application EP 21167984.0 (Ca_{0.98}Pr_{0.01}Na_{0.01})Li₂SiO₄ with 1.5% by weight of CaF₂ as flux

5

10

For a batch of 6 kg of reactants, a theoretical 600 crucibles have to be prepared and 200 muffle furnaces have to be present, in order to be able to conduct the process. This calculation was based on the holding capacity of a muffle furnace. In theory, three 60 ml ceramic crucibles fit in a muffle furnace, each of these crucibles being able to hold 10 g of reactant mixture. In view of this calculation, it is clear that the process known from the prior art could not be economically practicable.

10

Comparative example 2 (CE2): Preparation of a phosphor (Ca_{0.98}Pr_{0.01}Na_{0.01})Li₂SiO₄ with 1.5% by weight of CaF₂ as flux on a 6 kg scale without heating ramp and without cooling ramp

15

20

Analogously to the example described above, the reactants were mixed and distributed between the 3.2 l ceramic boxes. However, the heating ramp was dispensed with. It could be seen that all ceramic boxes broke. After the thermal treatment, the phosphor was cooled to room temperature without maintaining the cooling ramp. Damaged ceramic boxes were irreparably broken. A yield of 0 kg of phosphor was obtained. The phosphors contaminated with ceramic material were disposed of.

20

30

40

50

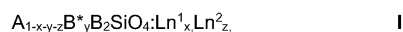
202100281

13

Claims

1. Process for the preparation of an up-conversion phosphor of the general formula (I)

5



10

with

$x = 0.0001 - 0.0500$;

10

$z = 0.0000$ or $z = 0.0001$ to 0.3000 with the proviso that: $y = x + z$;

A being selected from the group consisting of Mg, Ca, Sr and Ba;

B being selected from the group consisting of Li, Na, K, Rb and Cs;

B* being selected from the group consisting of Li, Na and K, where B is the same as B* or B is not the same as B*, and preferably B and B* are not the same;

15

Ln¹ being selected from the group consisting of praseodymium (Pr), erbium (Er) and neodymium (Nd);

Ln² being selected from gadolinium (Gd),

20

comprising the following steps:

20

- preparing a mixture with:

i) at least one lanthanoid salt selected from lanthanoid nitrates, lanthanoid carbonates, a lanthanoid carboxylate, preferably lanthanoid acetates, a lanthanoid sulfate, and/or a lanthanoid oxide, preferably Pr₆O₁₁ and/or Gd₂O₃, where the lanthanoid ion in the lanthanoid oxide or lanthanoid salt is selected from praseodymium, gadolinium, erbium, neodymium and, for co-doping, preferably at least two of these,

25

30

ii) providing a silicate, preferably a silicate salt, particularly preferably an alkali metal salt of the silicate, or a silicon dioxide,

30

iii) providing at least one alkaline earth metal salt and at least one alkali metal salt, preferably an alkali metal silicate or an alkali metal carbonate, selected from a lithium salt or a lithium compound and optionally selected from a sodium salt and potassium salt, preferably the salt of the lithium salt, preferably a lithium silicate, particularly preferably a lithium carbonate, a calcium carbonate and a sodium carbonate, and optionally

35

40

50

202100281

14

- iv) at least one flux selected from the group of the ammonium halides, preferably ammonium chloride, alkali metal halides, preferably sodium chloride, sodium fluoride, sodium bromide, lithium fluoride or lithium chloride, alkaline earth metal halides, preferably calcium chloride or calcium fluoride, and lanthanoid halides, preferably praseodymium fluoride or praseodymium chloride,
- 5
- introducing the mixture into a reaction chamber of a thermal apparatus,
 - heating the mixture until a thermal treatment temperature is reached of from 600°C to < 1000°C, preferably from 650°C to 900°C, with a heating ramp of from 10°C/h – 400°C/h, preferably 50°C/h – 350°C/h, particularly preferably 80°C/h – 300°C/h,
 - thermally treating the heated mixture at a temperature of from 600°C to < 1000°C, preferably at 650°C to 900°C, the holding time being at least 0.02 h,
 - cooling the thermally treated material to room temperature while maintaining a cooling ramp of from 10°C/h – 400°C/h, preferably 50°C/h – 350°C/h, particularly preferably 80°C/h – 300°C/h,
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 10
- 20
- 30
- 40
- 50

202100281

15

chamber furnaces, trolley hearth furnaces or fluidized-bed furnaces, or continuous furnaces, preferably push-through furnaces, flow-through furnaces, rotary tube furnaces, drum furnaces, tunnel furnaces, vertical furnaces or paternoster furnaces.

- 5 7. Process according to any of the preceding claims, characterized in that when using rotary tube furnaces or drum furnaces it is necessary to heat the working tube or drum before introducing the mixture. 10
8. Process according to any of the preceding claims, characterized in that the thermal treatment is conducted under air atmosphere. 10
9. Process according to any of the preceding claims, characterized in that when using more than 1.0% by weight of lanthanoid ions, based on the overall amount of the reactants, prior to the cooling of the thermally treated material there is preferably conducted a further thermal treatment under reducing atmosphere at a temperature of from 600°C to < 1000°C, preferably at 650°C to 900°C, with the holding time being at least 0.02 h, preferably at least 0.5 h, particularly preferably at least 3 h. 20
10. Process according to Claim 9, characterized in that the reducing atmosphere is CO-containing atmospheres or a forming gas, preferably argon-hydrogen mixtures or nitrogen-hydrogen mixtures (97/3 and 95/5). 20
11. Process according to any of the preceding claims, characterized in that the lanthanoid is praseodymium. 25
12. Process according to any of the preceding claims, characterized in that the alkali metals are sodium or lithium. 30
13. Process according to any of the preceding claims, characterized in that the alkaline earth metal is calcium. 30
14. Process according to any of the preceding claims, characterized in that the phosphor has been doped with praseodymium. 35

40

50

202100281

16

15. Process according to any of the preceding claims, characterized in that the cooled silicate-based lanthanoid ion-doped phosphor is ground.

10

20

30

40

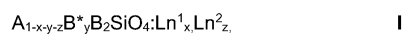
50

202100281

17

Abstract

5 The invention relates to a process for the preparation of an up-conversion phosphor of the general formula (I) 10



10 comprising the following steps:

- preparing a mixture,
 - introducing the mixture into a reaction chamber of a thermal apparatus,
 - 15 - heating the mixture until a thermal treatment temperature is reached with a heating ramp, 20
 - thermally treating the heated mixture, the holding time being at least 0.02 h,
 - 20 - cooling the thermally treated material to room temperature while maintaining a cooling ramp,
 - obtaining a silicate-based lanthanoid ion-doped phosphor according to formula (I).
- 25

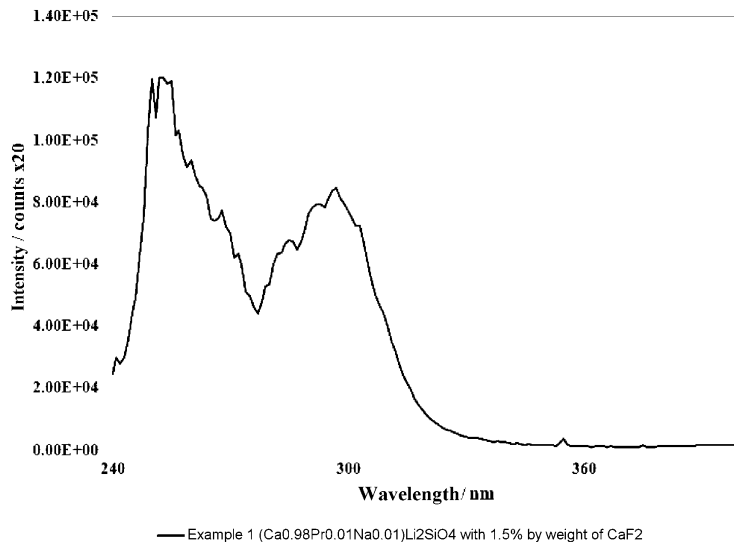
30

40

50

202100281

1/1



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 ミカエル ハス
ドイツ連邦共和国 6 3 4 7 7 マイントル グリエステルウェグ 1 0
- (72)発明者 ステファン フィッシャー
ドイツ連邦共和国 5 9 4 9 4 ソエスト デヴェンテルウェグ 2 1
- (72)発明者 クリスティナ ジャンケ
ドイツ連邦共和国 4 5 3 2 7 エッセン ゲルセンホルズ 2 B
- (72)発明者 ジュリ チェルンジョー
ドイツ連邦共和国 6 3 7 4 3 アシャッフエンブルク ウメンホフシュトラッセ 9 a
- F ターム (参考) 4G073 BA03 BA04 BA11 BA17 BA63 BA75 BA80 BD21 CD04 FB11
FB37 FB50 FC09 FC13 FD01 FD24 FD25 GA01 GA11 GA33 GB09
UA20 UB33
4H001 CF02 XA03 XA11 XA12 XA19 XA20 XA37 XA38 XA55 XA56
YA59 YA60 YA64 YA68
4H011 AA02 BB18