

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2023-138394

(P2023-138394A)

(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 C 0 5 8
C 0 9 D 201/00 (2006.01)	C 0 9 D 201/00	4 G 0 7 3
C 0 9 D 7/61 (2018.01)	C 0 9 D 7/61	4 H 0 0 1
C 0 9 D 5/14 (2006.01)	C 0 9 D 5/14	4 J 0 3 8
C 0 1 B 33/32 (2006.01)	C 0 1 B 33/32	
審査請求 未請求 請求項の数 17	O L 外国語出願 (全50頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願2023-34714(P2023-34714)
 (22)出願日 令和5年3月7日(2023.3.7)
 (31)優先権主張番号 22162615.3
 (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 1-11
 Rellinghauser Stra
 sse 1-11, 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

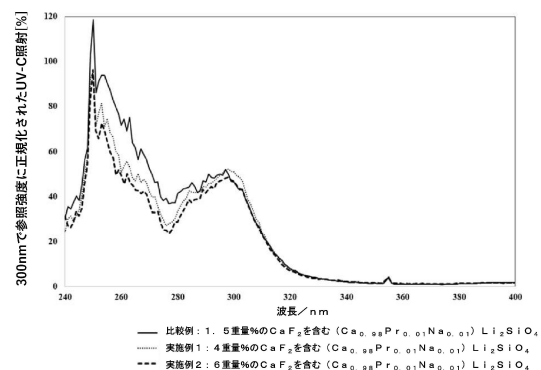
(54)【発明の名称】 フラックス処理アップコンバージョン蛍リン光体の調製方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】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。

【解決手段】一般式 (I) $A_{1-x-y-z}B_yB_2SiO_4:Ln^{1x}, Ln^{2z}, I$
 のアップコンバージョン蛍リン光体を調製する方法であって、以下の：i) 少なくとも1つのランタノイド塩を用意するステップと、ii) ケイ酸塩又は二酸化ケイ素を用意するステップと、iii) 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を用意するステップと、iv) 少なくとも1つの特定量のフラックスを用意するステップと、a) 粉碎によって成分i)、ii)、iii) 及びiv) を混合して混合物を得るステップ、又はb) 成分i)、ii) 及びiii) 並びにiv) を、プロトン性溶媒ではない有機極性溶媒等で混合して混合物を得るステップと、c) 混合物を予備焼成するステップと、d) 混合物を焼成するステップを含む方法とする。

【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 ;

 Ln^1 は、プラセオジウム (Pr)、エルビウム (Er) 及びネオジム (Nd) からなる群から選択され ; Ln^2 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を調製する方法であって、以下のステップ :

— 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、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 を用意するステップであって、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、ステップと、

— 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、又は二酸化ケイ素を用意するステップと、

— 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、好ましくは前記リチウム塩の塩、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を用意するステップと、

— 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ムの群から選択される少なくとも 1 つのフラックスを用意するステップと、

— a) 粉碎によって成分 i)、ii)、iii) 及び iv) を混合して混合物を得るステップ、又は

— b) 成分 i)、ii) 及び iii) 並びに iv) を、プロトン性溶媒ではない有機極性溶媒又は非極性溶媒中で粉碎によって混合して混合物を得るステップと ;

— c) また前記有機成分を除去するために、空気雰囲気下で b) からの前記混合物を $600 \sim 1000^\circ C$ にて少なくとも 1 時間、好ましくは 2 時間以上予備焼成して、予備焼成混合物を得て、任意に室温まで冷却するステップと、

— d) a) からの前記混合物又は c) からの前記予備焼成混合物を、 $600 \sim 1000^\circ C$ 未満、好ましくは $650 \sim 900^\circ C$ の温度で少なくとも 3 時間、好ましくは少なくとも 12 時間焼成するステップと、

— e) 好ましくは前記材料を冷却した後に、一般式 (I) のケイ酸塩系アップコンバージョン蛍リン光体を得るステップと、

を含み、

前記反応物の総量に対して少なくとも 3.5 重量%のフラックスが使用されることを特徴とする、方法。

【請求項 2】

前記フラックスの量が、前記反応物の総量に対して 50.0 重量%以下、好ましくは 1

0.0重量%以下、特に好ましくは4.0重量%以下であることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記焼成（ステップd）が、空気雰囲気下で行われることを特徴とする、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

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5】

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。

10

【請求項6】

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7】

前記蛍リン光体がプラセオジウムでドーピング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8】

請求項1～7のいずれかに記載の方法によって得られる、一般式（I）



20

（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；

Ln^1 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；

Ln^2 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であって、ISO 9277、DIN 66131に準拠して測定された、 $1 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $5 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $10 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の、ブルナウアー、エメット及びテラー（Brunauer, Emmett and Teller（BET））によるガス吸収によって求められる比表面積を有することを特徴とする、アップコンバージョン蛍リン光体。

30

【請求項9】

前記蛍リン光体がプラセオジウムでドーピングされ、ガドリニウムで共ドーピングされていることを特徴とする、請求項8に記載の蛍リン光体。

【請求項10】

前記蛍リン光体が、少なくとも1つのアルカリ金属イオン及び少なくとも1つのアルカリ土類金属イオンを含む、結晶性ケイ酸塩又はランタノイドイオンでドーピングされた結晶性ケイ酸塩からなる凝固溶融物であることを特徴とする、好ましくは前記結晶性ケイ酸塩がプラセオジウムでドーピングされ、任意にガドリニウムで共ドーピングされていることを特徴とする、請求項8～9のいずれかに記載の蛍リン光体。

40

【請求項11】

前記蛍リン光体が少なくとも部分的に結晶性であることを特徴とする、請求項8～10のいずれかに記載の蛍リン光体。

【請求項12】

前記蛍リン光体が、一般式（Ia）



50

(式中、Aは、Mg、Ca、Sr、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；
 $x = 0.0001 - 0.0500$ ；
 $z = 0.0000$ 又は $z = 0.0001$ から 0.3000 、但し $y = x + z$ である)の化合物から選択されることを特徴とする、請求項8～11のいずれかに記載の蛍リン光体。

【請求項13】

前記蛍リン光体が、一般式 (II)



(式中、

Lnは、プラセオジム、ガドリニウム、エルビウム、ネオジム、好ましくはプラセオジムからなる群から選択され；

$a = 0.0000 \sim 1.0000$ 、好ましくは $0.0000 \sim 0.1000$ 、特に 0.0000 であり；

$b = 0.0001 \sim 0.5000$ 、好ましくは $0.0001 \sim 0.1000$ 、特に 0.0050 から 0.0500 である)の化合物から選択されることを特徴とする、請求項8～11のいずれかに記載の蛍リン光体。

【請求項14】

前記蛍リン光体が、一般式 (IIa)



(式中、 $b = 0.0001 \sim 1$ 、好ましくは $0.0001 \sim 0.1$ 、とりわけ $0.005 \sim 0.0500$ である)の化合物から選択されることを特徴とする、請求項8～11のいずれかに記載の蛍リン光体。

【請求項15】

前記蛍リン光体が、 $Ca_{0.98}Pr_{0.01}Na_{0.01}Li_2SiO_4$ 又は $Ca_{0.94}Pr_{0.03}Na_{0.03}Li_2SiO_4$ 又は $Ca_{0.90}Pr_{0.05}Na_{0.05}Li_2SiO_4$ であることを特徴とする、請求項8～14のいずれかに記載の蛍リン光体。

【請求項16】

式 (II) による前記蛍リン光体が、 $23^\circ \leq 2\theta \leq 27^\circ$ 、 2θ 及び $34^\circ \leq 2\theta \leq 39.5^\circ$ の範囲のXRPD信号を有することを特徴とする、請求項8～15のいずれかに記載の蛍リン光体。

【請求項17】

- 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

を含む、抗菌特性を有するコーティングの製造のための、請求項8～16のいずれかに記載の蛍リン光体の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フラックス処理アップコンバージョン蛍リン光体の調製方法、フラックス処理アップコンバージョン蛍リン光体及び抗菌特性を有するコーティングにおけるその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

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、

10

20

30

40

50

真菌及びウイルスもある。

【0003】

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。

【0004】

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。

【0005】

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。

【0006】

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。

【0007】

例えば、国際公開第2019/197076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。

【0008】

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200nm～280nm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、200nm～300nmの波長範囲の電磁放射線を良好に吸収し、特に250nm～280nm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る。

10

20

30

40

50

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。

【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。

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。

【0012】

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。

【0013】

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。

【0014】

例えば、欧州特許第3929254号は、少なくとも1つのフィルム形成ポリマーと、PCT/EP2020/077798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。

【0015】

しかし、PCT/EP2020/077798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3929254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。

【0016】

公開前の欧州特許出願第21167984.0号明細書では、抗菌特性を有するコーティングの製造のために、少なくとも1つのハロゲン含有フラックスを使用して調製された蛍リン光体を使用することが提案され、コーティングは

10

少なくとも1つのフィルム形成ポリマー、
任意に、少なくとも1つの添加剤、
任意に、少なくとも1つの硬化剤と、
一般式(I)の少なくとも1つのアップコンバージョン蛍リン光体

$A_{1-x-y-z}B^*yB_2SiO_4:Ln^{1x}, Ln^{2z}, I$

(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 ;

20

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、ここで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 ;

Ln^1 は、プラセオジウム(Pr)、エルビウム(Er)及びネオジム(Nd)からなる群から選択され ;

Ln^2 は、ガドリニウム(Gd)から選択される)を含む。

この場合、反応物の総量に対して最大3.5重量%のフラックスが使用される。

【0017】

したがって、公開前の欧州特許出願第21167984.0号から進めて、蛍リン光体を改善し、さらにその調製のための方法を最適化できることが望ましいであろう。

30

【0018】

当業者は、それぞれ適用可能な場合、アンモニウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、鉛、ランタン、ルテチウム、アルミニウム、ビスマス及びホウ酸のハロゲン化物、炭酸塩、硫酸塩、酸化物及びホウ酸塩などの先行技術からのあらゆる種類の多数のフラックスを認識している。また、例えば結晶成長の促進又は外来相の形成の抑制のための冶金分野における、それらの用途も既知である。

【0019】

フラックスによる処理は、フラックシングとも呼ばれ、即ち生成物はフラックス処理されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0020】

【特許文献1】国際公開第2019/197076号パンフレット

【特許文献2】独国特許第102015102427号明細書

【特許文献3】米国特許出願公開第2009/0130169A1号明細書

【特許文献4】国際公開第2009/064845A2号パンフレット

【特許文献5】PCT/EP2020/077798

【特許文献6】欧州特許第3929254号明細書

【特許文献7】公開前の欧州特許出願第21167984.0号明細書

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

驚くべきことに、目的は、主請求項に記載の方法によって達成された。

【課題を解決するための手段】

【0022】

一般式 (I)



(式中、

$$x = 0.0001 \sim 0.0500;$$

$$z = 0.0000 \text{ 又は } z = 0.0001 \sim 0.3000, \text{ 但し } y = x + z \text{ であり;} \\ 10$$

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;

Ln^1 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;

Ln^2 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:

— 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、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 を用意するステップであって、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、ステップと、

— ii) ケイ酸塩、好ましくはケイ酸塩、特に好ましくはケイ酸塩のアルカリ金属塩、又は二酸化ケイ素を用意するステップと、

— 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を用意するステップと、

— 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つのフラックスを用意するステップと、

— a) 粉碎によって成分 i)、ii)、iii) 及び iv) を混合して混合物を得るステップ、又は

— b) 成分 i)、ii) 及び iii) 並びに iv) を、プロトン性溶媒ではない有機極性溶媒又は非極性溶媒中で粉碎によって混合して混合物を得るステップと;

— c) また有機成分を除去するために、空気雰囲気下で b) からの混合物を $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ にて少なくとも1時間、好ましくは2時間以上予備焼成して、予備焼成混合物を得て、任意に室温まで冷却するステップと、

— d) a) からの混合物又は c) からの予備焼成混合物を、 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ 未満、好ましくは $650 \sim 900^\circ\text{C}$ の温度で少なくとも3時間、好ましくは少なくとも12時間焼成するステップと、

— e) 好ましくは材料を冷却した後に、一般式 (I) のケイ酸塩系アップコンバージョン蛍リン光体を得るステップと、

を含み、

10

20

30

40

50

反応物の総量に対して少なくとも 3.5 重量%のフラックスが使用される、方法が提案されている。

【0023】

アップコンバージョン蛍リン光体は、例えば比表面積などの特性の改善を有することが見出された。

【0024】

本発明のさらなる利点は、操作上の安全性の側面である。フラックスの量を増加させると、全く予想外に、焼成ステップにおいて還元ガスの使用を不要にすることができる。還元ガスは、例えば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-アルゴン混合物（97/3及び95/5）である。労働安全、健康保護及び環境保護の理由から、このような還元ガスは好ましくない。関係者がこれらのガスを使用するために労働安全を確保するには、例えば装置への出費によって予防措置を講じる必要があり、これは次いで財務コストを伴う。

10

【0025】

好ましくは、方法は空気雰囲気下で行うことができる。

【0026】

好ましくは、本発明による方法において、フラックスの量は、反応物の総量に対して50.0重量%以下、好ましくは10.0重量%以下、特に好ましくは4.0重量%以下である。

【0027】

本発明によるフラックス処理蛍リン光体の粒径分布は、粒径の均一性を示すガウス分布に似ているため、コーティングマトリックスへのその組み込みは、有利に著しくより容易に行えることが示されている。この結果としてコーティング特性、例えばコーティング表面の外観、例えば光沢、感触及び手触りが向上したと考えられる。

20

【0028】

アップコンバージョン蛍リン光体の発光の強度は、単純な技術的实施によって達成することもできる。

【0029】

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

30

【0030】

好ましくは、使用されるハロゲン含有フラックスは、ハロゲン化アンモニウム、ハロゲン化アルカリ金属、ハロゲン化アルカリ土類金属及びハロゲン化ランタノイドの群からの少なくとも1つの物質である。驚くべきことに、これらの群からのハロゲン化物では、それらを使用して調製したアップコンバージョン蛍リン光体が、他のフラックスを用いるよりも高い発光強度を有することが見出された。

【0031】

ハロゲン化物は、好ましくはフッ化物又は塩化物である。

【0032】

アルカリ金属は、好ましくはカリウム、ナトリウム、リチウムである。

40

【0033】

ランタノイドは、好ましくはプラセオジウムである。

【0034】

アルカリ土類金属は、好ましくはカルシウム又はストロンチウムである。

【0035】

蛍リン光体は、好ましくは、本発明による方法においてプラセオジウムでドーピングされる。

【0036】

蛍リン光体は、好ましくは本発明による方法においてプラセオジウムでドーピングされ、ガドリニウムで共ドーピングされる。

50

【0037】

本発明は、本発明による方法によって得られる、一般式 (I)



(式中、

$$x = 0.0001 - 0.0500;$$

$$z = 0.0000 \text{ 又は } z = 0.0001 \text{ から } 0.3000、\text{ 但し } y = x + z \text{ であり；}$$

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；

Ln^1 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；

Ln^2 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であって、DIN 66131:1993-07 に準拠して測定された、 $1 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $5 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $10 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の、ブルナウアー、エメット及びテラー (Brunauer, Emmett and Teller (BET)) によるガス吸収によって求められる比表面積を有する、アップコンバージョン蛍リン光体をさらに提供する。

【0038】

蛍リン光体は、好ましくは、少なくとも 1 つのアルカリ金属イオン及び少なくとも 1 つのアルカリ土類金属イオンを含む、ランタノイドイオンでドーブされた結晶性ケイ酸塩であるか、又は結晶性ケイ酸塩からなる。

【0039】

蛍リン光体は、好ましくはプラセオジウムでドーブされ、ガドリニウムで共ドーブされる。

【0040】

蛍リン光体は、部分的又は完全に結晶性であることが好ましい。したがって、蛍リン光体は、少なくとも完全に非晶質ではないことが好ましい。そのため、蛍リン光体は非晶質固化溶融物 (ガラス) でないことが好ましい。蛍リン光体は、X 線粉末回折図を用い、計算式 ($DOC = \text{結晶化度}$) に従って計算した、好ましくは 50% 超、好ましくは 70% 超、特に好ましくは 85% 超の結晶分率を有する。

【0041】

【数 1】

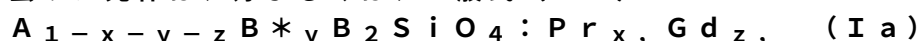
$$DOC = \frac{\text{結晶面積}}{\text{結晶面積} + \text{非晶質面積}}$$

【0042】

方法の説明について述べる。

【0043】

蛍リン光体は、好ましくは、一般式 (Ia)



(式中、A は、Mg、Ca、Sr、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；

$$x = 0.0001 - 0.0500;$$

$z = 0.0000 \text{ 又は } z = 0.0001 \text{ から } 0.3000、\text{ 但し } y = x + z \text{ である) の化合物から選択される。}$

【0044】

10

20

30

40

50

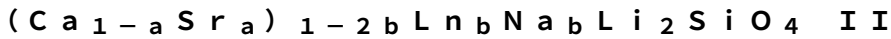
B*は、ここではプラセオジウム又はガドリニウム置換の電荷を平衡にするのに役立つ。

【0045】

ここでAは、Mg、Ca、Sr及びBaからなる群からの1つの元素、又はこの群からの2つ以上の元素の組合せを表し得て、即ち、例えば $A = (Mg_{a1} \quad Ca_{a2} \quad Sr_{a3} \quad Ba_{a4})$ であり、式中、 $0 \leq a1 \leq 1$ 、 $0 \leq a2 \leq 1$ 、 $0 \leq a3 \leq 1$ 、 $0 \leq a4 \leq 1$ であり、但し $a1 + a2 + a3 + a4 = 1$ である。したがって、Aは、例えば $(Ca_{0.9} \quad Sr_{0.1})$ を表し得る。

【0046】

蛍リン光体は、好ましくは、一般式 (II)



(式中、

Lnは、プラセオジウム、ガドリニウム、エルビウム、ネオジウム、好ましくはプラセオジウムからなる群から選択され；

$a = 0.0000 \sim 1.0000$ 、好ましくは $0.0000 \sim 0.1000$ 、特に 0.0000 であり；

$b = 0.0001 \sim 0.5000$ 、好ましくは $0.0001 \sim 0.1000$ 、特に 0.0050 から 0.0500 である)の化合物から選択される。

【0047】

ここでLnは、プラセオジウム、ガドリニウム、エルビウム及びネオジウムからなる群からの単一の元素を表してもよく、又はこの群からの2つの元素の組合せ、即ち、例えば $Ln = (Ln^1_x \quad Ln^2_y)$ を表してもよく、式中、 Ln^1 及び Ln^2 は、プラセオジウム、ガドリニウム、エルビウム及びネオジウムからなる群から選択され、x及びyは、式(I)及び(Ia)について定義された通りである。

【0048】

Ln^1 はドーピングに役立つ。ドーピングにプラセオジウムを使用することが好ましい。 Ln^2 は任意の共ドーピングに役立つ。任意の共ドーピングにガドリニウムを使用することが好ましい。蛍リン光体は共ドーピングされていないことが好ましい。言い換えれば、Lnは、プラセオジウム、ガドリニウム、エルビウム及びネオジウムからなる群からの1つの元素を表すことが好ましい。

【0049】

蛍リン光体が一般式 (IIa)



(式中、 $b = 0.0001 \sim 0.5000$ 、好ましくは $0.0001 \sim 0.1000$ 、特に $0.0050 \sim 0.0500$ である)の化合物から選択されることがなおさらに好ましい。

【0050】

蛍リン光体が $Ca_{0.98}Pr_{0.01}Na_{0.01}Li_2SiO_4$ 又は $Ca_{0.94}Pr_{0.03}Na_{0.03}Li_2SiO_4$ 又は $Ca_{0.90}Pr_{0.05}Na_{0.05}Li_2SiO_4$ であることがきわめて特に好ましい。

【0051】

好ましくは、本発明によるアップコンバージョン蛍リン光体は、フラックスのハロゲン化合物に対応するハロゲンを含む。

【0052】

蛍リン光体は、好ましくは $2000 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}$ の範囲、特に $800 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}$ 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、 $400 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ の範囲、好ましくは $300 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$ 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に変換する蛍リン光体である。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の放出最大強度は、少なくとも $1 \cdot 10^3 \text{ カウント} / (\text{mm}^2 \cdot \text{s})$ 、好ましくは $1 \cdot 10^4 \text{ カウント} / (\text{mm}^2 \cdot \text{s})$ より高い、特に好ましく

10

20

30

40

50

は $1 \cdot 10^5$ カウント / ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}$) より高い強度であることがさらに好ましい。これらの指標を決定するために、レーザー、特に 445 nm にて 75 mW の出力及び / 又は 488 nm にて 150 mW の出力を有するレーザーによって放出が励起されることが好ましい。

【0053】

式 (II) による蛍リン光体は、好ましくは、 $23^\circ 20' \sim 27^\circ 20'$ 及び $34^\circ 20' \sim 39.5^\circ 20'$ の範囲の XRPD 信号を有し、信号はブラッグ・ブレンタノ (Bragg-Brentano) ジオメトリ及び $\text{Cu-K}\alpha$ 放射線によって決定される。測定方法の詳細は、公開前の欧州特許出願 EP 19202910.6 及び PCT / EP 2020 / 077798 に見出すことができる。

10

【0054】

PCT / EP 2020 / 077798 は、蛍リン光体、特に式 (I)、式 (Ia) 及び式 (II) の蛍リン光体の、フラックスを添加しない調製のみを扱っている。

【0055】

方法のさらなる詳細な実施形態は、EP 19202910.6 及び PCT / EP 2020 / 077798 から収集することができ、反応物の総量に対して少なくとも 3.5% のフラックスが、本発明による方法に使用されている。

【0056】

全く驚くべきことに、既知の方法を洗練された方法で改変することが可能であり、さらに粒径分布、発光強度及び比表面積の増大に関して並外れた予想外の特性を有する、最適化されたアップコンバージョン蛍リン光体をもたらされた。

20

【0057】

3.5 重量%を超えるフラックスの添加は、より均一な結晶化 / 熔融法につながると考えられる。この方法では、プラセオジウムイオンを格子内により均一に分布させ、ドーピングを均一にすることができる。さらに、より均一な熔融法は、粒子表面の焼結をもたらし、このようにしてアップコンバージョン蛍リン光体の比表面積をより小さくすることができる。より小さい比表面積を有する粒子は、より低いエネルギー入力でコーティングマトリックスに組み込めることが、経験的に示されている。

【0058】

驚くべきことに、EP 19202910.6 及び PCT / EP 2020 / 077798 の教示に従って調製した本発明による蛍リン光体は、抗菌作用を担う、必要なアップコンバージョン特性を有することが見出されている。換言すれば、これらの蛍リン光体は、特に例えば微生物の DNA 又は RNA を破壊又は変異することができる領域において、UV 放射を超える波長を有する電磁放射線、特に可視光又は赤外光を、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。したがって、これらの蛍リン光体は、本発明による組成物に非常に良好に好適である。

30

【0059】

ここで、EP 19202910.6 及び PCT / EP 2020 / 077798 の教示に従う、蛍リン光体の後続の粉碎を使用して、まず粒子サイズの均一性を達成して、次に所望の粒径を達成できることに言及すべきである。しかし、この場合、エネルギー入力はより高くなり、粉碎法は調製後のその不均一性及び粒径分布のためにより長く続くであろう。

40

【0060】

本発明は、

- ・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

を含む抗菌特性を有するコーティングを製造するための、本発明による方法によって調製した蛍リン光体の使用も提供する。

【0061】

50

フィルム形成ポリマーの選択は、ここで重要な役割を果たす。原則として、先行技術から既知のすべてのフィルム形成ポリマーが有用である。

【0062】

フィルム形成ポリマーは、好ましくは、イソシアネート含有硬化剤と反応性であり、任意に触媒によって触媒される官能基、好ましくは酸性水素を有する。

【0063】

有利には、フィルム形成ポリマーは、イソシアネート含有硬化剤と反応する、ヒドロキシ官能性アクリレートポリマー、ヒドロキシ官能性ポリエステルポリマー、及び／又はヒドロキシ官能性ポリエーテルポリマー、ヒドロキシ官能性セルロース誘導体、アミノ官能性アスパラギン酸ポリマー又はポリエステルポリマーの群から選択される。

10

【0064】

フィルム形成ポリマーは、共鳴が低いことが好ましい。

【0065】

当業者は、表面における物理的相互作用を認識している。材料及びその材料表面に応じて、光の入射時に表面で複数の効果が生じる。入射光は、部分的に吸収され、部分的に反射され、材料表面に応じて散乱もされる。光はまた、最初に吸収され、次いで再び放出されることもある。不透明、半透明、又は透明な材料の場合、光は本体を貫通することもできる（透過）。場合によっては、光は表面で偏光又は回折さえされる。いくつかの物体は、光を放出し（照光ディスプレイ、LEDセグメント、ディスプレイ画面）、又は異なる色の光で蛍光若しくはリン光（残光）を発することさえできる。

20

【0066】

本発明の文脈において「低共鳴」とは、フィルム形成ポリマーがUV領域において低い吸収、反射、軽減及び散乱を有することを意味する。対照的に、透過率は、好ましくは顕著であるべきである。

【0067】

これは、驚くべきことに、低共鳴を有する本発明によるフィルム形成ポリマーが改善された抗菌作用を有することが見出されたためであり、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高い波長を有する電磁放射線がより多く透過され、その結果、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により多く変換することができるためである。

30

【0068】

透過率が高いほど放出も大きくなることが見出され、このことは抗菌作用に不可欠である。

【0069】

好ましくは、フィルム形成ポリマーの透過率は、260nmの波長で測定して、少なくとも75%、好ましくは少なくとも80%、特に好ましくは少なくとも85%である。

【0070】

好ましくは、フィルム形成ポリマーの透過率は、500nmの波長で測定して、少なくとも75%、好ましくは少なくとも80%、特に好ましくは少なくとも85%である。

40

【0071】

実例として、透過率は異なる波長で定義されてもよいことに留意されたい。図1を参照のこと。本発明では、放出される波長の例として260nmの波長及び励起波長の例として500nmの波長が選択され、これらは一方ではアップコンバージョンを担い、他方では抗菌作用をかなりの程度担う。

【0072】

例えば、260nmの波長で測定された100%の透過率の場合、同じ量の放射線が変換されて放出される。言い換えれば、吸収、散乱などによる損失はない。260nmの波長で測定された80%の透過率の場合、おそらく吸収、反射、軽減及び／又は散乱のために、20%は透過されない。したがって、波長260nmの放射線の80%しか放出する

50

ことができない。

【0073】

この重要な知見は、フィルム形成ポリマーの選択において重要である。例えば、0%の透過率を有するポリマーは、本発明による硬化性組成物には適さない。それらは、より低いエネルギー及びより高い波長を有するいずれの電磁放射線も透過せず、したがって、組成物中に存在する蛍リン光体は、この電磁放射線を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に変換して、抗菌作用に必要である電磁放射線を放出することができない。

【0074】

好ましくは、本発明による組成物は、260nmで測定して、少なくとも75%、好ましくは少なくとも80%、特に好ましくは少なくとも85%の透過率を有する。

10

【0075】

好ましくは、本発明による組成物は、500nmで測定して、少なくとも75%、好ましくは少なくとも80%、特に好ましくは少なくとも85%の透過率を有する。

【0076】

透過率曲線は、好ましくはAnalytik Jenaの「Specord 200 Plus」ツインビームUV/VIS分光計で測定される。内部波長校正には酸化ホルミウムフィルタを使用する。重水素ランプ（UV範囲）又はタングステナーハロゲンランプ（可視範囲）からの単色光がサンプルを通過する。スペクトル範囲は1.4nmである。単色光は、測定チャンネルと参照チャンネルとに分割され、参照サンプルに対する直接測定が可能となる。サンプルを透過した放射線は、フォトダイオードによって検出され、処理されて電気信号を形成する。

20

【0077】

70%未満の低い透過率を有する組成物を使用することが考えられる。それらはおそらく抗菌作用をなお有するが、効率はまさに中程度である。

【0078】

蛍リン光体は、例えばHoribaのLA-950レーザー粒径分析計によって、ISO 13320:2020及びUSP 429に従って測定した場合、 $d_{50} = 0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $d_{50} = 0.1 \sim 25 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $d_{50} = 0.1 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ の平均粒径を有することが好ましい。

30

【0079】

本発明による組成物中に蛍リン光体を効率的に組み込む及び／又は安定化するために、好ましくは様々な添加剤を添加することが可能である。

【0080】

添加剤は、好ましくは分散剤、レオロジー助剤、レベリング剤、湿潤剤、消泡剤及びUV安定剤の群から選択される。

【0081】

驚くべきことに、本発明による組成物に添加剤を添加すると、透過率が低下することが見出された。

【0082】

したがって、本発明による組成物は、添加剤が使用されるさらなる実施形態では、260nmで測定して、好ましくは少なくとも70%、好ましくは少なくとも75%、特に好ましくは少なくとも80%の透過率を有する。

40

【0083】

したがって、本発明による組成物は、添加剤が使用されるさらなる実施形態では、500nmで測定して、好ましくは少なくとも70%、好ましくは少なくとも75%、特に好ましくは少なくとも80%の透過率を有する。

【0084】

好ましくは、本発明による組成物は、脂肪族又は脂環式イソシアネートの群から選択される硬化剤を含む。

50

【0085】

イソシアネート含有硬化剤の例は、モノマーイソシアネート、ポリマーイソシアネート及びイソシアネートプレポリマーである。ポリイソシアネートは、その毒性がより低いため、モノマーイソシアネートよりも好ましい。ポリイソシアネートの例は、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、トルエンジイソシアネート（TDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）及びイソホロンジイソシアネート（IPDI）に基づくイソシアヌレート、ウレトジオン及びビウレットである。市販製品の例は、Covestroの商品名DESMODUR（登録商標）又はEvonik IndustriesのVESTANATである。既知の製品は、CovestroのDESMODUR（登録商標）N3400、DESMODUR（登録商標）N3300、DESMODUR（登録商標）N3600、DESMODUR（登録商標）N75、DESMODUR（登録商標）XP2580、DESMODUR（登録商標）Z4470、DESMODUR（登録商標）XP2565及びDESMODUR（登録商標）VLである。さらなる例は、Evonik IndustriesのVESTANAT（登録商標）HAT 2500 LV、VESTANAT（登録商標）HB 2640 LV又はVESTANAT（登録商標）T1890Eである。イソシアネートプレポリマーの例は、CovestroのDESMODUR（登録商標）EXP 2863、DESMODUR（登録商標）XP 2599又はDESMODUR（登録商標）XP 2406である。当業者に既知のさらなるイソシアネートプレポリマーを使用してもよい。

10

【0086】

硬化に触媒を使用することが考えられる。有機Sn（IV）、Sn（II）、Zn、Bi化合物又は第三級アミンから選択される以下の触媒を使用してもよい。

20

有機スズ触媒、チタネート若しくはジルコネート、アルミニウム、鉄、カルシウム、マグネシウム、亜鉛若しくはビスマスの有機金属化合物、ルイス酸若しくは有機酸／塩基、直鎖若しくは環状アミジン、グアニジン若しくはアミン又はそれらの混合物の群から選択される触媒を使用することが好ましい。

【0087】

使用される硬化触媒は、好ましくは有機スズ化合物、例えばジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセチルアセトネート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジオクトエート、又はジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジアセチルアセトネート、ジオクチルスズジケタノエート、ジオクチルスタンノキサン、ジオクチルスズジカルボキシレート、ジオクチルスズオキシド、好ましくはジオクチルスズジアセチルアセトネート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジケタノエート、ジオクチルスタンノキサン、ジオクチルスズジカルボキシレート、ジオクチルスズオキシド、特に好ましくはジオクチルスズジアセチルアセトネート及びジオクチルスズジラウレートである。さらに、亜鉛オクトエート、亜鉛アセチルアセトネート及び亜鉛2-エチルカプロエートなどの亜鉛塩、又はN,N,N-トリメチル-N-2-ヒドロキシプロピルアンモニウムヒドロキシド、N,N,N-トリメチル-N-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム2-エチルヘキサノエート若しくはコリン2-エチルヘキサノエートなどのテトラアルキルアンモニウム化合物を使用することも可能である。亜鉛オクタノエート（亜鉛2-エチルヘキサノエート）及びテトラアルキルアンモニウム化合物の使用が好ましく、亜鉛オクタノエートの使用が特に好ましい。さらに好ましいのは、ビスマス触媒、例えばTIB Kat（TIB Mannheim）又はBorchi（登録商標）触媒、チタネート、例えばチタン（IV）イソプロポキシド、鉄（III）化合物、例えば鉄（III）アセチルアセトネート、アルミニウム化合物、例えばアルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリセブトキシド及び他のアルコキシド並びにまたアルミニウムアセチルアセトネート、カルシウム化合物、例えばエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム若しくはカルシウムジアセチルアセトネート、又はさもなければアミンであり、例としてトリエチルアミン、トリブチルアミン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]

30

40

50

ノナー５－エン、N，N－ビス（N，N－ジメチル－２－アミノエチル）メチルアミン、N，N－ジメチルシクロヘキシルアミン、N，N－ジメチルフェニルアミン、N－エチルモルホリンなどである。有機若しくは無機のブレンステッド酸、例えば酢酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、p－トルエンスルホン酸又は塩化ベンゾイル、塩酸、リン酸並びにそのモノエステル及び／又はジエステル、例えばリン酸ブチル、リン酸（イソ）プロピル、リン酸ジブチルなども触媒として好ましい。グアニジン含有有機及び有機ケイ素化合物も好ましい。もちろん、２つ以上の触媒の組合せを使用することも可能である。さらに、国際公開第２００５／１００４８２号に記載されているように、光潜在性塩基を触媒として使用することも可能である。

【００８８】

硬化触媒は、硬化性組成物の総重量に対して、好ましくは０．０１重量％～５．０重量％、好ましくは０．０５重量％～４．０重量％、特に好ましくは０．１重量％～３重量％の量で使用される。

【００８９】

物理的乾燥によって硬化するフィルム形成ポリマーの場合、反応性硬化剤の添加は必要とされない。

【００９０】

本発明による組成物は、好ましくは、１Ｋ（一成分）コーティング系又は２Ｋ（二成分）コーティング系、メラミン焼付系、又は室温若しくは高温系で使用してもよい。

【００９１】

好ましくは、本発明による組成物から製造されたコーティングは、細菌、酵母、カビ、藻類、寄生虫及びウイルスに対する抗菌作用を有する。

【００９２】

本発明に従って製造されたコーティングは、好ましくは、

－院内感染の病原体、好ましくはエンテロコッカス・フェシウム（*Enterococcus faecium*）、黄色ブドウ球菌（*Staphylococcus aureus*）、肺炎桿菌（*Klebsiella pneumoniae*）、アシネトバクター・バウマニ（*Acinetobacter baumannii*）、緑膿菌（*Pseudomonas aeruginosa*）、大腸菌（*Escherichia coli*）、エンテロバクター（*Enterobacter*）、ジフテリア菌（*Corynebacterium diphtheriae*）、カンジダ・アルビカンス（*Candida albicans*）、ロタウイルス（*rotavirus*）、バクテリオファージに対して；

－通性病原性環境生物、好ましくはクリプトスポリジウム・パルバム（*Cryptosporidium parvum*）、ジアルジア・ランブリア（*Giardia lamblia*）、アメーバ（アカントアメーバ属（*Acanthamoeba* spp.）、ネグレリア属（*Naegleria* spp.））、大腸菌（*E. coli*）、大腸菌群（*coli form bacteria*）、糞便性連鎖球菌（*faecal streptococci*）、サルモネラ属（*Salmonella* spp.）、赤痢菌属（*Shigella* spp.）、レジオネラ種（*Legionella* spec.）、緑膿菌（*Pseudomonas aeruginosa*）、マイコバクテリウム属（*Mycobacterium* spp.）、腸内ウイルス（例えばポリオ及びＡ型肝炎ウイルス）に対して；

－食品及び飲料中の病原体、好ましくはバチルス・セレウス（*Bacillus cereus*）、カンピロバクター属（*Campylobacter* spp.）、ボツリヌス菌（*Clostridium botulinum*）、ウェルシュ菌（*Clostridium perfringens*）、クロノバクター属（*Cronobacter* spp.）、大腸菌（*E. coli*）、リステリア・モノサイトゲネス（*Listeria monocytogenes*）、サルモネラ属（*Salmonella* spp.）、黄色ブドウ球菌（*Staphylococcus aureus*）、ビブリオ属（*Vibr*

10

20

30

40

50

i o s p p .)、エルシニア・エンテロコリチカ (*Y e r s i n i a e n t e r o c o l i t i c a*)、バクテリオファージ；

に対して抗菌作用を有する。

【0093】

本発明によるアップコンバージョン蛍リン光体の組み込みが著しく改善されたことが見出された。

【0094】

アップコンバージョン蛍リン光体と蛍リン光体は同義語として使用される。

【0095】

本発明はさらに、分散液、ミルベース、接着剤、トロウエル化合物、下塗り、塗料、コーティング又は印刷インク、インクジェット、粉碎樹脂又は顔料濃縮物の製造のための組成物における蛍リン光体の使用を提供する。

【0096】

抗菌特性を有するコーティングの製造のための本発明による組成物の使用が好ましい。

【0097】

ここで、抗菌作用又は抗菌特性を有するコーティングが意味するのは、コーティングが微生物の増殖及び繁殖を制限又は防止する抗菌表面を有することである。

【0098】

驚くべきことに、本発明によるコーティングは化学的及び機械的安定性を有することも見出された。抗菌コーティングは、定期的な消毒及びさらなる衛生対策を必要とする場所で頻繁に使用されるため、化学的及び機械的安定性が特に重要である。

【0099】

本発明は、基材上に抗菌性コーティングを形成する方法であって、

a. 任意に触媒によって触媒される、イソシアネート含有硬化剤と反応性の官能基を含有する少なくとも1つのフィルム形成ポリマーと、

b. 式 (I I) の少なくとも1つの蛍リン光体と、

c. イソシアネート官能基を含有する硬化剤と

を含む硬化性フィルム形成組成物を基材に塗布することを含む、方法も提供する。

【0100】

好ましくは、基材は、金属、鉱物基材 (例えばコンクリート、天然岩又はガラス)、セルロース基材、木材及びそれらのハイブリッド、寸法安定性プラスチック及び／又は熱硬化性樹脂である。

【0101】

「寸法安定性プラスチック」という用語は、包括的ではないが、以下のポリマー：アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン (A B S)、ポリアミド (P A)、ポリ乳酸 (P L A)、ポリメチルメタクリレート (P M M A)、ポリカーボネート (P C)、ポリエチレンテレフタレート (P E T)、ポリスチレン (P S)、ポリエーテルエーテルケトン (P E E K)、ポリ塩化ビニル (P V C)、ポリプロピレン (P P)、ポリエチレン (P E) を意味すると理解される。

【0102】

好ましくは、硬化性フィルム形成組成物を塗布する前に、基材にプライマー組成物を塗布してもよい。

【0103】

好ましくは、本発明による硬化性組成物は、衛生施設及び病院並びに食品及び飲料産業において基材のコーティングに使用される。

【0104】

これには公共圏における、例えば学校、老人ホーム、工業用厨房又は保育所における、すべての環境が含まれる。

【0105】

さらなる発明は、本発明による硬化性組成物で少なくとも部分的に、好ましくは完全に

10

20

30

40

50

コーティングされた物品である。

【0106】

ここで、「抗菌効果」、「抗菌有効性」、「抗菌作用」、及び「抗菌性」という用語は同義語として使用されることに留意されたい。

【0107】

ここで、本発明による物品は、コーティングが特許請求の範囲に記載の特定の蛍リン光体を含む場合、抗菌活性成分の放出がなくても、好ましくは抗菌作用を有し得ることに留意されたい。このように、微生物が次いで殺滅される経路は物理的である。したがって、このような材料は、殺生物剤規制（2019年の現行の条文における2012年5月22日の欧州議会及び理事会の規制（EU）No 528／2012）の対象外である。

10

【0108】

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。

【図面の簡単な説明】

【0109】

【図1】図1は、実施例1及び2並びに比較例の発光スペクトルを示す。蛍リン光体は所望の波長範囲を示した。

【実施例】

【0110】

方法

20

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 4000Plus、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 α 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° 2 θ 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。

30

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

結晶化度（DOC）は、粉末XRDの項で上述したように、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。

【0111】

【数2】

40

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

【0112】

蛍リン光体

実施例1 フラックスとして4重量%のCaF₂を含む、本発明による蛍リン光体（Ca_{0.98}Pr_{0.01}Na_{0.01}）Li₂SiO₄

CaCO₃ 4.12g、Li₂CO₃ 3.11g、SiO₂ 2.52g、Na₂CO₃ 0.02g、Pr₆O₁₁ 0.07g及びCaF₂ 0.4gを相互に混合した。

50

この混合物を空气中 850℃にて6時間焼成し、所望の生成物を得た。さらなる測定のために蛍リン光体を取り出した。

BET: $3 \text{ m}^2 / \text{g}$

粒径分布:

$D_{10}: 3 \mu\text{m}$

$D_{50}: 9 \mu\text{m}$

$D_{90}: 32 \mu\text{m}$

結晶化度: 89%

【0113】

実施例2 フラックスとして6重量%の CaF_2 を含む、本発明による蛍リン光体 ($\text{Ca}_{0.98}\text{Pr}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{Li}_2\text{SiO}_4$) 10

CaCO_3 4.12g、 Li_2CO_3 3.11g、 SiO_2 2.52g、 Na_2CO_3 0.02g、 Pr_6O_{11} 0.07g及び CaF_2 0.62gを相互に混合した。この混合物を空气中850℃にて6時間焼成し、所望の生成物を得た。さらなる測定のために蛍リン光体を取り出した。

BET: $2 \text{ m}^2 / \text{g}$

粒径分布:

$D_{10}: 3 \mu\text{m}$

$D_{50}: 10 \mu\text{m}$

$D_{90}: 60 \mu\text{m}$

結晶化度: 90%

【0114】

比較例: フラックスとして1.5重量%の CaF_2 を含む、蛍リン光体 ($\text{Ca}_{0.98}\text{Pr}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{Li}_2\text{SiO}_4$)

CaCO_3 4.12g、 Li_2CO_3 3.11g、 SiO_2 2.52g、 Na_2CO_3 0.02g、 Pr_6O_{11} 0.07g及び CaF_2 0.15gを相互に混合した。この混合物を空气中850℃にて6時間焼成し、所望の生成物を得た。さらなる測定のために蛍リン光体を取り出した。

BET: $49 \text{ m}^2 / \text{g}$

粒径分布:

$D_{10}: 3 \mu\text{m}$

$D_{50}: 12 \mu\text{m}$

$D_{90}: 56 \mu\text{m}$

結晶化度: 93%

【0115】

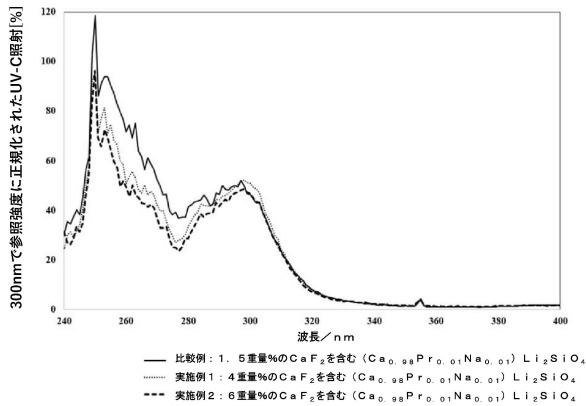
本発明(実施例1及び2)及び比較例による蛍リン光体の粒径分布は、有意な変化を示していない。4重量%又は6重量%の CaF_2 の添加によって、1.5重量%を含む蛍リン光体と比較して、本発明による蛍リン光体(実施例1及び2)の比表面積(BET)が有意に減少する。安定した粒径分布を同時に伴うBET表面積の減少は、多孔度の低下を示す。蛍リン光体の結晶化度は、 CaF_2 混合物の添加を増加させた結果として、有意には変化していない。 40

【0116】

すべての蛍リン光体は、UV-C領域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効果を示した。本発明による蛍リン光体のコーティングマトリックスへの組み込みは、はるかに容易であった。

【図面】

【図 1】



10

【外国語明細書】

20

30

40

50

202100282

1

Process for the preparation of fluxed up-conversion phosphors

The invention relates to a process for the preparation of fluxed up-conversion phosphors,
5 to the fluxed up-conversion phosphor and to the use thereof in coatings having an
antimicrobial property.

10

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
10 as these less harmful representatives, there are also disease-causing or even deadly
bacteria, fungi and viruses.

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
15 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.
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.
20 A particular risk at present is the increased occurrence of what are called multiresistant
germs that have become insensitive to standard antibiotics.

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.
25 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.

30

30 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
35 the hazard or toxicity to man. Particular substances, for example formaldehyde, which found

40

50

202100282

2

use as disinfectant for many years, are now suspected of causing cancer or of being extremely harmful to the environment.

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.

10

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.

20

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.

30

40

50

202100282

3

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 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.

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.

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.

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.

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

40

50

202100282

4

other hand for assurance of chemical and mechanical stability, a certain glide over the coatings or a particular feel.

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 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 3929254 describes a composition comprising at least one film-forming 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.

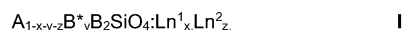
20

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 desirable to be able to increase the intensity of the emission of the phosphors.

The as-yet unpublished European patent application EP 21167984.0 proposed using a phosphor which has been prepared using at least one halogen-containing flux for the production of coatings having an antimicrobial property, comprising

- at least one film-forming polymer,
- optionally at least one additive,
- optionally at least one curing agent,
- at least one up-conversion phosphor of the general formula (I)

30



with

$x = 0.0001 - 0.0500$;

40

50

202100282

5

$z = 0.0000$ 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

5 B is not the same as B*, and preferably B and B* are not the same;

10

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

Ln^2 being selected from gadolinium (Gd).

10 In this case, at most 3.5% by weight of flux is used, based on the total amount of the reactants.

Proceeding from the as-yet unpublished European patent application EP 21167984.0 it would therefore be desirable to improve the phosphor and additionally be able to optimize the process for the preparation thereof.

15

The person skilled in the art is aware of a great number of fluxes of all kinds from the prior art, such as halides, carbonates, sulfates, oxides and borates of, where respectively applicable, ammonium, lithium, sodium, potassium, rubidium, caesium, magnesium, calcium, strontium, barium, lead, lanthanum, lutetium, aluminium, bismuth and boric acid.

20

20 Also known are their applications in the field of metallurgy, for example for accelerating crystal growth or suppressing the formation of extraneous phases.

Treatment with fluxes is also called fluxing, that is to say the product has been fluxed.

25 Surprisingly, the object was achieved by a process according to the main claim.

A process is proposed for the preparation of an up-conversion phosphor of the general formula (I)

30

30
$$\text{A}_{1-x-y-z}\text{B}^*_y\text{B}_2\text{SiO}_4\cdot\text{Ln}^1_x\text{Ln}^2_z, \quad \text{I}$$

with

$x = 0.0001 - 0.0500$;

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

35 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;

40

50

202100282

6

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;

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

5 Ln² being selected from gadolinium (Gd),

10

comprising the following steps:

10 - i) providing at least one lanthanoid salt selected from lanthanoid nitrates, lanthanoid carbonates, lanthanoid carboxylates, preferably lanthanoid acetates, lanthanoid sulfates, lanthanoid oxides, particularly preferably Pr₆O₁₁ and/or Gd₂O₃, where the lanthanoid ions in the lanthanoid oxides or lanthanoid salts are selected from praseodymium, gadolinium, erbium, neodymium and, for co-doping, at least two of these,

15 - 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 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 20 lithium carbonate, a calcium carbonate and a sodium carbonate,

- iv) providing at least one flux 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 25 fluoride or praseodymium chloride,

- a) mixing components i), ii), iii) and iv) by means of grinding to obtain a mixture, or

30

30 - b) mixing components i), ii) and iii) and iv) in an organic polar or nonpolar solvent that is not a protic solvent by means of grinding to obtain a mixture;

- c) precalcining the mixture from b) at 600 to 1000°C, also to remove the organic component, for at least 1 h, preferably not less than 2 h, under air atmosphere to obtain a precalcined mixture, optionally cooling to room temperature,

35

40

50

202100282

7

- d) calcining the mixture from a) or the precalcined mixture from c) at a temperature from 600 to < 1000°C, preferably at 650 to 900°C, for at least 3 h, preferably for at least 12 h,

5 - e) obtaining a silicate-based up-conversion phosphor of the general formula (I), preferably after cooling the material,

10

wherein at least 3.5% by weight of flux is used, based on the total amount of the reactants.

10 It was found that the up-conversion phosphor has improved properties, such as for example the specific surface area.

15 A further advantage of the invention is the aspect of operational safety. Increasing the amount of flux resulted, completely unexpectedly, in it being possible to dispense with the use of reducing gases in the calcination step. Reducing gases are for example CO-containing atmospheres or a forming gas, preferably argon-hydrogen mixtures or nitrogen-argon mixtures (97/3 and 95/5). For reasons of occupational safety, health protection and environmental protection, such reducing gases are unfavourable. In order to ensure occupational safety on account of the use of these gases for those involved, it is necessary to take precautions, for example by expenditure on apparatus, which in term entails financial cost.

20

Preferably, the process can be conducted under air atmosphere.

25 Preferably, in the process according to the invention the amount of flux is not more than 50.0% by weight, preferably not more than 10.0% by weight, particularly preferably not more than 4.0% by weight, based on the total amount of the reactants.

30 It has been shown that the particle size distribution of the fluxed phosphor according to the invention resembles a Gaussian distribution, which points to the homogeneity of the particle size, and so the incorporation thereof in a coating matrix can advantageously be conducted significantly more easily. It is assumed that the coating properties, such as the appearance of the coating surface, for example the gloss, feel and touch, were improved as a result of this.

30

35 The intensity of the emission of the up-conversion phosphors could also be achieved through a simple technical implementation.

40

50

202100282

8

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

5 Preferably, the halogen-containing flux used is at least one substance from the group of the ammonium halides, alkali metal halides, alkaline earth metal halides and lanthanoid halides. It has surprisingly been found with halides from these groups that up-conversion phosphors prepared using them have a higher emission intensity than with other fluxes. 10

10 The halides are preferably fluorides or chlorides.

The alkali metals are preferably potassium, sodium or lithium.

The lanthanoid is preferably praseodymium.

15 The alkaline earth metals are preferably calcium or strontium. 20

The phosphor is preferably doped with praseodymium in the process according to the invention.

20 The phosphor is preferably doped with praseodymium and co-doped with gadolinium in the process according to the invention.

The invention further provides an up-conversion phosphor of the general formula (I)

25
$$A_{1-x-y-z}B^*B_2SiO_4:Ln^1_xLn^2_z, \quad I$$

with

$x = 0.0001 - 0.0500$;

30 $z = 0.0000$ 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;

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

30

40

50

202100282

9

Ln^2 being selected from gadolinium (Gd), obtainable by the process according to the invention, wherein it has a specific surface area determined by gas absorption according to Brunauer, Emmett and Teller (BET) of 1 to 500 m^2/g , preferably 5 - 250 m^2/g , particularly preferably 10 - 100 m^2/g , measured to DIN 66131:1993-07.

5

10

The phosphor is preferably a crystalline silicate or made from crystalline silicates, doped with lanthanoid ions, comprising at least one alkali metal ion and at least one alkaline earth metal ion.

10 The phosphor is preferably doped with praseodymium and co-doped with gadolinium.

It is preferable that the phosphor is partially or fully crystalline. The phosphor is thus preferably at least not entirely amorphous. It is therefore preferable that the phosphor is not an amorphously solidified melt (glass). The phosphor preferably has a crystalline fraction of > 50%, preferably of > 70%, particularly preferably of > 85%, calculated according to the calculation formula (DOC = Degree of Crystallinity)

15

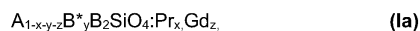
20

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

20 with the aid of an X-ray powder diffractogram. Reference is made to the description of the method.

The phosphor is preferably selected from compounds of the general formula (Ia)

25



with A being selected from the group consisting of Mg, Ca, Sr, 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

30 B is not the same as B^* , and preferably B and B^* are not the same;

$x = 0.0001 - 0.0500$;

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

B^* serves here to balance the charge of the praseodymium or gadolinium substitution.

35

30

40

50

202100282

10

A here may represent a single element from the group consisting of Mg, Ca, Sr and Ba, or else a combination of two or more elements from this group, i.e., for example $A = (Mg_{a1}Ca_{a2}Sr_{a3}Ba_{a4})$ with $0 \leq a1 \leq 1$, $0 \leq a2 \leq 1$, $0 \leq a3 \leq 1$, $0 \leq a4 \leq 1$, and with the proviso that: $a1 + a2 + a3 + a4 = 1$. A may thus represent $(Ca_{0.9}Sr_{0.1})$, for example.

5

10

The phosphor is preferably selected from compounds of the general formula (II)



where:

10 Ln is selected from the group consisting of praseodymium, gadolinium, erbium, neodymium, preferably praseodymium;

$a = 0.0000$ to 1.0000 , preferably 0.0000 to 0.1000 , especially 0.0000 ;

$b = 0.0001$ to 0.5000 , preferably 0.0001 to 0.1000 , especially 0.0050 to 0.0500 .

15 Ln here may represent a single element from the group consisting of praseodymium, gadolinium, erbium and neodymium, or else represent a combination of two elements from this group, i.e., for example, $Ln = (Ln^1_x Ln^2_y)$ where Ln^1 and Ln^2 are selected from the group consisting of praseodymium, gadolinium, erbium and neodymium, and where x and y are as defined for formulae (I) and (Ia).

20

20

Ln^1 serves for doping. Preference is given to using praseodymium for the doping. Ln^2 serves for optional co-doping. Preference is given to using gadolinium for the optional co-doping. The phosphor has preferably not been co-doped; in other words, Ln preferably represents a single element from the group consisting of praseodymium, gadolinium, erbium and neodymium.

25

It is even more preferable for the phosphor to be selected from compounds of the general formula (IIa)

30

30



with $b = 0.0001$ to 0.5000 , preferably 0.0001 to 0.1000 , especially 0.0050 to 0.0500 .

It is very particularly preferable for the phosphor to be $Ca_{0.98}Pr_{0.01}Na_{0.01}Li_2SiO_4$ or

35 $Ca_{0.94}Pr_{0.03}Na_{0.03}Li_2SiO_4$ or $Ca_{0.90}Pr_{0.05}Na_{0.05}Li_2SiO_4$.

40

50

202100282

11

Preferably, the up-conversion phosphor according to the invention includes a halogen, corresponding to the halide of the flux.

- The phosphor is preferably one which converts electromagnetic radiation having lower energy and longer wavelength in the range from 2000 nm to 400 nm, especially in the range from 800 nm to 400 nm, to 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. It is further preferable for the intensity of the emission maximum of the electromagnetic radiation having higher energy and shorter wavelength to be an intensity of at least $1 \cdot 10^3$ counts/(mm²*s), preferably higher than $1 \cdot 10^4$ counts/(mm²*s), particularly preferably higher than $1 \cdot 10^5$ counts/(mm²*s). For determination of these indices, emission is preferably induced by means of a laser, especially a laser having a power of 75 mW at 445 nm and/or a power of 150 mW at 488 nm.
- The phosphor according to formula (II) preferably has XRPD signals in the range from 23° 2 θ to 27° 2 θ and from 34° 2 θ to 39.5° 2 θ , the signals being determined by means of the Bragg-Brentano geometry and Cu-K α radiation. Details of the method of measurement can be found in the as-yet unpublished European patent applications EP 19202910.6 and PCT/EP2020/077798.
- PCT/EP2020/077798 is dedicated to the preparation of phosphors, especially of phosphors of formula (I), formula (Ia) and formula (II), without the addition of fluxes.
- Further detailed embodiments of the process can be gathered from EP 19202910.6 and PCT/EP2020/077798, at least 3.5% by weight of flux, based on the total amount of the reactants, being used for the process according to the invention.
- Completely surprisingly, it was possible to modify the known process in an elegant manner, additionally leading to optimized up-conversion phosphors with exceptional and unexpected properties with respect to the particle size distribution, increase in the emission intensity and specific surface area.
- It is assumed that the addition of more than 3.5% by weight of flux leads to a more homogeneous crystallization/melting process. In this process, the praseodymium ions could

10

20

30

40

50

202100282

12

be distributed more homogeneously in the lattice and enable a uniform doping. The more homogeneous melting process could furthermore result in sintering of the particle surface and in this way in a lower specific surface area of the up-conversion phosphors. Experience has shown that particles with a lower specific surface area can be incorporated into the coating matrix with lower input of energy.

10

It has been found that, surprisingly, the phosphors according to the invention, prepared in accordance with the teaching of EP 19202910.6 and PCT/EP2020/077798, have the required up-conversion properties responsible for the antimicrobial action. In other words, these phosphors can convert electromagnetic radiation having wavelengths above UV radiation, especially visible light or infrared light, to electromagnetic radiation having shorter wavelength, specifically in the region in which, for example, the DNA or RNA of the microorganisms can be destroyed or mutated. Accordingly, these phosphors are of very good suitability for the composition according to the invention.

15

It should be mentioned here that it is possible to use a subsequent milling of the phosphor in accordance with the teaching of EP 19202910.6 and PCT/EP2020/077798 to firstly achieve homogeneity of the particle size and secondly to achieve the desired particle size. However, in this case the energy input would be higher and the milling process would last longer due to the inhomogeneity and particle size distribution thereof after the preparation.

20

The invention also provides for the use of the phosphors prepared by the process according to the invention for the production of coatings having an antimicrobial property comprising

- at least one film-forming polymer,
- optionally at least one additive,
- optionally at least one curing agent.

25

The selection of film-forming polymers plays an important role here. In principle, all film-forming polymers known from the prior art are useful.

30

The film-forming polymer preferably has functional groups, preferably acidic hydrogens, that are reactive with an isocyanate-containing curing agent, and is optionally catalysed by a catalyst.

Advantageously, the film-forming polymer is selected from the group of the hydroxy-functional acrylate polymers, hydroxy-functional polyester polymers, and/or hydroxy-

35

30

40

50

202100282

13

functional polyether polymers, hydroxy-functional cellulose derivatives, amino-functional aspartic polymers or polyester polymers, which reacts with an isocyanate-containing curing agent.

5 The film-forming polymer preferably has low resonance.

10

The person skilled in the art is aware of the physical interactions at the surface. Depending on the material and its material surface, a plurality of effects occur at the surface on incidence of light. The incident light is partly absorbed, partly reflected and, depending on the material surface, also scattered. Light can also first be absorbed and then emitted again. In the case of opaque, semitransparent or transparent materials, the light can also penetrate through the body (transmission). In some cases, the light is even polarized or diffracted at the surface. Some objects can even emit light (illuminated displays, LED segments, display screens), or fluoresce or phosphoresce in light of a different colour (afterglow).

15

What is meant by "low resonance" in the context of the present invention is that the film-forming polymer has low absorption, reflection, remission and scatter in the UV region. By contrast, transmittance should preferably be pronounced.

20

20 This is because it has been found that, surprisingly, the film-forming polymers according to the invention that have low resonance have improved antimicrobial action, because more electromagnetic radiation having lower energy and higher wavelength in the range from 2000 nm to 400 nm, especially in the range from 800 nm to 400 nm, is transmitted and, as a result, can be converted to more 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.

25

It has been found that the higher the transmittance, the higher the emission as well, which is crucial for antimicrobial action.

30

30

Preferably, the transmittance of the film-forming polymer is at least 75%, preferably at least 80% and particularly preferably at least 85%, measured at a wavelength of 260 nm.

Preferably, the transmittance of the film-forming polymer is at least 75%, preferably at least 80% and particularly preferably at least 85%, measured at a wavelength of 500 nm.

35

40

50

202100282

14

By way of illustration, it should be noted here that transmittance may be defined at a different wavelength; see Figure 1. For the present invention, the wavelengths of 260 nm by way of example for the wavelength emitted and 500 nm by way of example for the excitation wavelength were chosen, which are responsible on the one hand for the up-conversion and
5 on the other hand to a significant degree for the antimicrobial action.

10

In the case of 100% transmittance, for example, measured at a wavelength of 260 nm, the same amount of radiation is converted and emitted; in other words, there are no losses through absorption, scatter or the like. In the case of 80% transmittance, measured at a
10 wavelength of 260 nm, 20% is not transmitted, probably owing to absorption, reflection, remission and/or scatter. Accordingly, only 80% of the radiation of wavelength 260 nm can be emitted.

This significant finding is important in the selection of the film-forming polymers. Polymers
15 having 0% transmittance, for example, are unsuitable for the curable composition according to the invention. They do not transmit any electromagnetic radiation having lower energy and higher wavelength and, accordingly, phosphors present in the composition cannot convert this electromagnetic radiation to electromagnetic radiation having higher energy
20 and shorter wavelength and emit it, which is required for the antimicrobial action.

20

Preferably, the composition according to the invention has a transmittance of at least 75%, preferably at least 80% and particularly preferably at least 85%, measured at 260 nm.

Preferably, the composition according to the invention has a transmittance of at least 75%,
25 preferably at least 80% and particularly preferably at least 85%, measured at 500 nm.

The transmittance curves are preferably measured with a "Specord 200 Plus" twin-beam UV/VIS spectrometer from Analytik Jena. A holmium oxide filter is used for internal
wavelength calibration. Monochromatic light from a deuterium lamp (UV range) or a tungsten-halogen lamp (visible range) is passed through the samples. The spectral range
30 is 1.4 nm. The monochromatic light is divided into a measurement channel and a reference channel and enables direct measuring against a reference sample. The radiation transmitted through the sample is detected by a photodiode and processed to form electrical signals.

30

35

40

50

202100282

15

It is conceivable to use a composition having a low transmittance of less than 70%; they possibly also still have antimicrobial action, but the efficiency is very moderate.

The phosphors preferably have an average particle size of d50 of 0.1 - 50 µm, preferably d50 = 0.1 - 25 µm, particularly preferably d50 = 0.1 µm - 5 µm, measured to ISO 13320:2020 and USP 429, for example with an LA-950 Laser Particle Size Analyzer from Horiba.

10

In order to efficiently incorporate and/or stabilize the phosphors in the composition according to the invention, it is preferably possible to add various additives.

The additives are preferably selected from the group of the dispersants, rheology aids, levelling agents, wetting agents, defoamers and UV stabilizers.

It has been found that, surprisingly, any addition of additives to the composition according to the invention reduces transmittance.

20

Accordingly, the composition according to the invention, in a further embodiment in which additives are used, preferably has a transmittance of at least 70%, preferably at least 75% and particularly preferably at least 80%, measured at 260 nm.

Accordingly, the composition according to the invention, in a further embodiment in which additives are used, preferably has a transmittance of at least 70%, preferably at least 75% and particularly preferably at least 80%, measured at 500 nm.

25

Preferably, the composition according to the invention includes a curing agent selected from the group of the aliphatic or cycloaliphatic isocyanates.

30

Examples of isocyanate-containing curing agents are monomeric isocyanates, polymeric isocyanates and isocyanate prepolymers. Polyisocyanates are preferred over monomeric isocyanates on account of their lower toxicity. Examples of polyisocyanates are isocyanurates, uretdiones and biurets based on diphenylmethane diisocyanate (MDI), toluene diisocyanate (TDI), hexamethylene diisocyanates (HDI) and isophorone diisocyanate (IPDI). Examples of commercially available products are those under the trade name DESMODUR® from Covestro or VESTANAT from Evonik Industries. Known products are DESMODUR® N3400, DESMODUR® N3300, DESMODUR® N3600 DESMODUR®

40

50

202100282

16

N75, DESMODUR® XP2580, DESMODUR® Z4470, DESMODUR® XP2565 and DESMODUR® VL from Covestro. Further examples are VESTANAT® HAT 2500 LV, VESTANAT® HB 2640 LV or VESTANAT® T 1890E from Evonik Industries. Examples of isocyanate prepolymers are DESMODUR® E XP 2863, DESMODUR® XP 2599 or
 5 DESMODUR® XP 2406 from Covestro. Further isocyanate prepolymers known to the person skilled in the art may be used.

10

It is conceivable to use catalysts for the curing. The catalysts that follow, selected from organic Sn(IV), Sn(II), Zn, Bi compounds or tertiary amines, may be used.

10 Preference is given to using catalysts selected from the group of organotin catalysts, titanates or zirconates, organometallic compounds of aluminium, iron, calcium, magnesium, zinc or bismuth, Lewis acids or organic acids/bases, linear or cyclic amidines, guanidines or amines or a mixture thereof.

15 Curing catalysts used are preferably organic tin compounds, for example, dibutyltin dilaurate, dibutyltin diacetylacetonate, dibutyltin diacetate, dibutyltin dioctoate, or dioctyltin dilaurate, dioctyltin diacetylacetonate, dioctyltin diketanoate, dioctylstannoxane, dioctyltin dicarboxylate, dioctyltin oxide, preferably dioctyltin diacetylacetonate, dioctyltin dilaurate, dioctyltin diketanoate, dioctylstannoxane, dioctyltin dicarboxylate, dioctyltin oxide,
 20 particularly preferably dioctyltin diacetylacetonate and dioctyltin dilaurate. In addition, it is also possible to use zinc salts, such as zinc octoate, zinc acetylacetonate and zinc 2-ethylcaproate, or tetraalkylammonium compounds, such as N,N,N-trimethyl-N-2-hydroxypropylammonium hydroxide, N,N,N-trimethyl-N-2-hydroxypropylammonium 2-ethylhexanoate or choline 2-ethylhexanoate. Preference is given to the use of zinc octoate
 25 (zinc 2-ethylhexanoate) and of the tetraalkylammonium compounds, particular preference to that of zinc octoate. Further preferred are bismuth catalysts, e.g. TIB Kat (TIB Mannheim) or Borch® catalysts, titanates, e.g. titanium(IV) isopropoxide, iron(III) compounds, e.g. iron(III) acetylacetonate, aluminium compounds, such as aluminium triisopropoxide, aluminium tri-sec-butoxide and other alkoxides and also aluminium acetylacetonate,
 30 calcium compounds, such as calcium disodium ethylenediaminetetraacetate or calcium diacetylacetonate, or else amines, examples being triethylamine, tributylamine, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, 1,5 diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene, N,N-bis(N,N-dimethyl-2-aminoethyl)methylamine, N,N-dimethylcyclohexylamine, N,N-dimethylphenylamine, N-ethylmorpholine, etc. Also preferred as catalysts are organic
 35 or inorganic Brønsted acids such as acetic acid, trifluoroacetic acid, methanesulfonic acid, p-toluenesulfonic acid or benzoyl chloride, hydrochloric acid, phosphoric acid and the

20

30

40

50

202100282

17

monoesters and/or diesters thereof, for example butyl phosphate, (iso)propyl phosphate, dibutyl phosphate, etc. Also preferred are guanidine-bearing organic and organosilicon compounds. It is of course also possible to use combinations of two or more catalysts. In addition, it is also possible to use photolabile bases as catalysts, as described in

5 WO 2005/100482.

10

The curing catalyst is preferably used in amounts of 0.01% to 5.0% by weight, preferably 0.05% to 4.0% by weight and particularly preferably 0.1% to 3% by weight, based on the total weight of the curable composition.

10

In the case of film-forming polymers that cure through physical drying, the addition of reactive curing agents is not required.

The composition according to the invention may preferably be used in 1K (one-component) coating systems or 2K (two-component) coating systems, in melamine baking systems, or room- or high-temperature systems.

15

20

Preferably, coatings produced from the composition according to the invention have antimicrobial action against bacteria, yeasts, moulds, algae, parasites and viruses.

20

The coatings produced according to the invention preferably have antimicrobial action against

- pathogens of nosocomial infections, preferably against *Enterococcus faecium*, *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Acinetobacter baumannii*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Enterobacter*, *Corynebacterium diphtheriae*, *Candida albicans*, rotavirus, bacteriophages;
- facultatively pathogenic environmental organisms, preferably against *Cryptosporidium parvum*, *Giardia lamblia*, amoebas (*Acanthamoeba* spp., *Naegleria* spp.), *E. coli*, coliform bacteria, faecal streptococci, *Salmonella* spp., *Shigella* spp., *Legionella* spec., *Pseudomonas aeruginosa*, *Mycobacterium* spp., enteral viruses (e.g. polio and hepatitis A virus);
- pathogens in food and drink, preferably against *Bacillus cereus*, *Campylobacter* spp., *Clostridium botulinum*, *Clostridium perfringens*, *Cronobacter* spp., *E. coli*, *Listeria monocytogenes*, *Salmonella* spp., *Staphylococcus aureus*, *Vibrio* spp., *Yersinia enterocolitica*, bacteriophages.

25

30

35

30

40

50

202100282

18

It has been found that the incorporation of the up-conversion phosphors according to the invention was markedly improved.

5 Up-conversion phosphors and phosphors are used as synonyms. 10

The invention further provides for the use of the phosphors in compositions for the production of dispersions, millbases, adhesives, trowelling compounds, renders, paints, coatings or printing inks, inkjets, grinding resins or pigment concentrates.

10

Preference is given to the use of the composition according to the invention for the production of coatings having an antimicrobial property.

15 What is meant here by a coating having antimicrobial action or an antimicrobial property is that the coating has an antimicrobial surface that limits or prevents the growth and propagation of microorganisms. 20

It has also been found that, astonishingly, the coatings according to the invention have chemical and mechanical stability. Chemical and mechanical stability is particularly 20 important since antimicrobial coatings are frequently used in areas that require regular disinfection and further hygiene measures.

The invention also includes a process for forming an antimicrobial coating on a substrate, comprising the application of a curable film-forming composition to the substrate, 25 comprising:

- a. at least one film-forming polymer containing functional groups which are reactive with an isocyanate-containing curing agent, optionally catalysed by a catalyst,
- b. at least one phosphor of the formula (II) and
- c. a curing agent containing isocyanate-functional groups.

30

Preferably, the substrate is metal, mineral substrates (for instance concrete, natural rock or glass), cellulosic substrates, wood and hybrids thereof, dimensionally stable plastics and/or thermosets.

35 The term "dimensionally stable plastics" is understood to mean, albeit non-exhaustively, the following polymers: acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS), polyamides (PA), polylactate

40

50

202100282

19

(PLA), polymethyl methacrylate (PMMA), polycarbonate (PC), polyethylene terephthalate (PET), polystyrene (PS), polyether ether ketone (PEEK), polyvinyl chloride (PVC), polypropylene (PP), polyethylene (PE).

- 5 Preferably, a primer composition may be applied to the substrate prior to the application of the curable film-forming composition. 10

Preferably, the curable composition according to the invention is used for the coating of substrates in hygiene facilities and hospitals and in the food and drink industry.

10

This includes all settings in the public sphere, for example schools, old people's homes, industrial kitchens or nurseries.

- 15 A further invention is an article that has been coated at least partly, preferably fully, with the curable composition according to the invention.

It should be noted here that the terms "antimicrobial effect", "antimicrobial efficacy", "antimicrobial action" and "antimicrobial property" are used as synonyms. 20

- 20 It should be noted here that the article according to the invention may preferably have antimicrobial action even without release of an antimicrobial active ingredient if the coating comprises specific phosphors as described in the claims. In this way, the route via which the microorganisms are then killed is physical. Therefore, such materials are not covered by the biocide regulation (Regulation (EU) No 528/2012 of the European Parliament and of the Council of 22 May 2012 in the current text of 2019). 25

Adduced 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. 30

40

50

202100282

20

Methods

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

5

10

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

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.

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

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

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, as described above in the **Powder XRD** section. The degree of crystallinity is calculated from the total area under the crystalline and amorphous fractions:

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

30

30

40

50

202100282

21

Phosphors**5 Example 1 Phosphor according to the invention ($\text{Ca}_{0.98}\text{Pr}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{Li}_2\text{SiO}_4$ with 4% by weight of CaF_2 as flux**

10

4.12 g of CaCO_3 , 3.11 g of Li_2CO_3 , 2.52 g of SiO_2 , 0.02 g of Na_2CO_3 , 0.07 g of Pr_6O_{11} , and 0.4 g of CaF_2 were mixed with one another. This mixture was calcined at 850°C for 6 h in air, which results in the desired product. The phosphor was withdrawn for further measurements.

BET: 3 m²/g

Particle size distribution:

15 D₁₀: 3 μm
D₅₀: 9 μm
D₉₀: 32 μm

20

Degree of crystallinity: 89%

20 Example 2 Phosphor according to the invention ($\text{Ca}_{0.98}\text{Pr}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{Li}_2\text{SiO}_4$ with 6% by weight of CaF_2 as flux

4.12 g of CaCO_3 , 3.11 g of Li_2CO_3 , 2.52 g of SiO_2 , 0.02 g of Na_2CO_3 , 0.07 g of Pr_6O_{11} , and 0.62 g of CaF_2 were mixed with one another. This mixture was calcined at 850°C for 6 h in air, which results in the desired product. The phosphor was withdrawn for further measurements.

BET: 2 m²/g

Particle size distribution:

30 D₁₀: 3 μm
D₅₀: 10 μm
D₉₀: 60 μm

30

Degree of crystallinity: 90%

35

40

50

202100282

22

Comparative example: Phosphor ($\text{Ca}_{0.98}\text{Pr}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{Li}_2\text{SiO}_4$) with 1.5% by weight of CaF_2 as flux

4.12 g of CaCO_3 , 3.11 g of Li_2CO_3 , 2.52 g of SiO_2 , 0.02 g of Na_2CO_3 , 0.07 g of Pr_6O_{11} , and
 5 0.15 g of CaF_2 were mixed with one another. This mixture was calcined at 850°C for 6 h in
 air, which results in the desired product. The phosphor was withdrawn for further
 measurements.

10

BET: $49 \text{ m}^2/\text{g}$

10 Particle size distribution:

D10: $3 \mu\text{m}$

D50: $12 \mu\text{m}$

D90: $56 \mu\text{m}$

Degree of crystallinity: 93%

15

The particle size distribution of the phosphors according to the invention (Examples 1 and
 2) and the comparative example do not exhibit any significant change. The addition of 4%
 by weight or 6% by weight of CaF_2 results in a significant reduction in the specific surface
 area (BET) of the phosphors according to the invention (Examples 1 and 2) compared to
 20 the phosphor comprising 1.5% by weight. A reduction in the BET surface area with
 simultaneously stable particle size distribution is indicative of a reduction in the porosity.
 The degree of crystallinity of the phosphors does not change significantly as a result of the
 addition of increased CaF_2 admixtures.

20

25 All phosphors exhibited an up-conversion property in the emission spectrum in the UV-C
 region and an antimicrobial effect. The incorporation of the phosphors according to the
 invention into the coating matrix was much easier.

30

30 Figure 1 shows an emission spectrum for Examples 1 and 2 and for the comparative
 example. The phosphors exhibited the desired wavelength range.

40

50

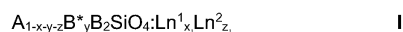
202100282

23

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 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:

20

- i) providing at least one lanthanoid salt selected from lanthanoid nitrates, lanthanoid carbonates, lanthanoid carboxylates, preferably lanthanoid acetates, lanthanoid sulfates, lanthanoid oxides, particularly preferably Pr_6O_{11} and/or Gd_2O_3 , where the lanthanoid ions in the lanthanoid oxides or lanthanoid salts are selected from

25

praseodymium, gadolinium, erbium, neodymium and, for co-doping, 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,

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,

30

- iv) providing at least one flux 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,

35

40

50

202100282

24

preferably calcium chloride or calcium fluoride, and lanthanoid halides, preferably praseodymium fluoride or praseodymium chloride,

- 5 - a) mixing components i), ii), iii) and iv) by means of grinding to obtain a mixture, or 10
- b) mixing components i), ii) and iii) and iv) in an organic polar or nonpolar solvent that is not a protic solvent by means of grinding to obtain a mixture;
- 10 - c) precalcining the mixture from b) at 600 to 1000°C, also to remove the organic component, for at least 1 h, preferably not less than 2 h, under air atmosphere to obtain a precalcined mixture, optionally cooling to room temperature,
- 15 - d) calcining the mixture from a) or the precalcined mixture from c) at a temperature from 600 to < 1000°C, preferably at 650 to 900°C, for at least 3 h, preferably for at least 12 h, 20
- e) obtaining a silicate-based up-conversion phosphor of the general formula (I), preferably after cooling the material, 20
- 20 characterized in that at least 3.5% by weight of flux is used, based on the total amount of the reactants.
2. Process according to Claim 1, characterized in that the amount of flux is not more than 50.0% by weight, preferably not more than 10.0% by weight, particularly preferably not 25 more than 4.0% by weight, based on the total amount of the reactants.
3. Process according to either of the preceding claims, characterized in that the calcination (step d) is conducted under air atmosphere. 30
- 30 4. Process according to any of the preceding claims, characterized in that the lanthanoid is praseodymium.
5. Process according to any of the preceding claims, characterized in that the alkali metals are sodium or lithium. 35

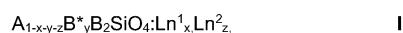
40

50

202100282

25

6. Process according to any of the preceding claims, characterized in that the alkaline earth metal is calcium.
7. Process according to any of the preceding claims, characterized in that the phosphor has been doped with praseodymium.
8. Up-conversion phosphor of the general formula (I)



10

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;

15 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;

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

20 Ln² being selected from gadolinium (Gd), obtainable by a process according to any of the preceding claims, characterized in that it has a specific surface area determined by gas absorption according to Brunauer, Emmett and Teller (BET) of 1 to 500 m²/g, preferably 5 - 250 m²/g, particularly preferably 10 - 100 m²/g, measured to ISO 9277, DIN 66131.

25

9. Phosphor according to Claim 8, characterized in that the phosphor has been doped with praseodymium and co-doped with gadolinium.
10. Phosphor according to any of Claims 8 - 9, characterized in that the phosphor is a solidified melt composed of crystalline silicates or of crystalline silicates doped with lanthanoid ions, comprising at least one alkali metal ion and at least one alkaline earth metal ion, preferably in that the crystalline silicates have been doped with praseodymium and optionally co-doped with gadolinium.
11. Phosphor according to any of Claims 8 - 10, characterized in that the phosphor is at least partially crystalline.

10

20

30

40

50

202100282

26

12. Phosphor according to any of Claims 8 - 11, characterized in that the phosphor is selected from compounds of the general formula (Ia)

5 $A_{1-x-y-z}B^*B_2SiO_4:Pr_xGd_z$ Ia 10

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

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

10 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;

x = 0.0001 – 0.0500;

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

13. Phosphor according to any of Claims 8 - 11, characterized in that the phosphor is selected from compounds of the general formula (II)

$(Ca_{1-a}Sr_a)_{1-2b}Ln_bNa_bLi_2SiO_4$ II 20

where:

20 Ln is selected from the group consisting of praseodymium, gadolinium, erbium, neodymium, preferably praseodymium;

a = 0.0000 to 1.0000, preferably 0.0000 to 0.1000, especially 0.0000;

b = 0.0001 to 0.5000, preferably 0.0001 to 0.1000, especially 0.0050 to 0.0500.

14. Phosphor according to any of Claims 8 - 11, characterized in that the phosphor is selected from compounds of the general formula (IIa)

$Ca_{1-2b}Pr_bNa_bLi_2SiO_4$ (IIa) 30

with b = 0.0001 to 1, preferably 0.0001 to 0.1, especially 0.005 to 0.0500.

30

15. Phosphor according to any of Claims 8 - 14, characterized in that the phosphor is $Ca_{0.98}Pr_{0.01}Na_{0.01}Li_2SiO_4$ or $Ca_{0.94}Pr_{0.03}Na_{0.03}Li_2SiO_4$ or $Ca_{0.90}Pr_{0.05}Na_{0.05}Li_2SiO_4$.

16. Phosphor according to any of Claims 8 - 16, characterized in that the phosphor according to formula (II) has XRPD signals in the range from 23° 2θ to 27° 2θ and from 34° 2θ to 39.5° 2θ.

35

40

50

202100282

27

17. Use of the phosphors according to any of Claims 8 - 17 for the production of coatings
having an antimicrobial property comprising
- 5

- at least one film-forming polymer,
 - optionally at least one additive,
 - optionally at least one curing agent.

10

20

30

40

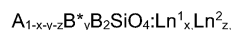
50

202100282

28

Abstract

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



I

comprising the following steps:

10

- i) providing at least one lanthanoid salt,
- ii) providing a silicate or a silicon dioxide,
- iii) providing at least one alkaline earth metal salt and at least one alkali metal salt,
- iv) providing at least one flux,

15

- a) mixing components i), ii), iii) and iv) by means of grinding to obtain a mixture, or
- b) mixing components i), ii) and iii) and iv) in an organic polar or nonpolar solvent that is not a protic solvent by means of grinding to obtain a mixture; 20
- c) precalcining the mixture,
- d) calcining the mixture,

20

- e) obtaining a silicate-based up-conversion phosphor of the general formula (I), preferably after cooling the material, wherein at least 3.5% by weight of flux is used, based on the total amount of the reactants.

25

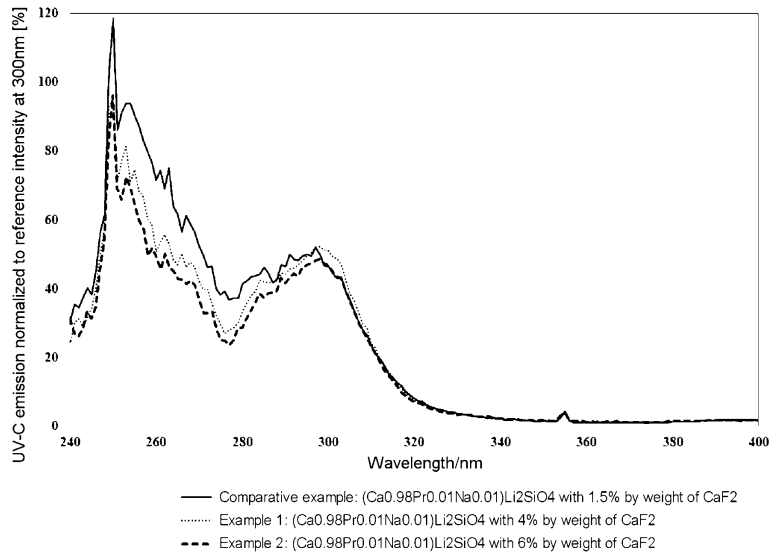
30

40

50

202100282

1/1



フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 K 11/59 (2006.01)	C 0 9 K 11/59	
A 6 1 L 2/10 (2006.01)	A 6 1 L 2/10	

- (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) 4C058 AA21 AA23 BB06 KK02
4G073 BA03 BA04 BA11 BA17 BA62 BA63 BA75 BA80 BD21 CA01
CC08 CC19 FB01 FB04 FB11 FB37 FC09 FC13 FC25 GA03 GA11
GA12 UA20 UB33
4H001 CF02 XA03 XA11 XA12 XA19 XA20 XA37 XA38 XA55 XA56
YA59 YA60 YA64 YA68
4J038 DG272 EA001 KA03 KA04 KA20