

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2022-162986

(P2022-162986A)

(43)公開日 令和4年10月25日(2022.10.25)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 201/00 (2006.01)	C 0 9 D 201/00	4 C 1 8 0
A 0 1 N 61/00 (2006.01)	A 0 1 N 61/00	A 4 H 0 1 1
A 0 1 N 25/34 (2006.01)	A 0 1 N 25/34	Z 4 J 0 3 8
A 0 1 N 59/16 (2006.01)	A 0 1 N 59/16	Z
A 0 1 P 1/00 (2006.01)	A 0 1 P 1/00	
審査請求 未請求 請求項の数 34 O L 外国語出願 (全67頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号 特願2022-62370(P2022-62370)	(71)出願人 519414848
(22)出願日 令和4年4月4日(2022.4.4)	エボニック オペレーションズ ゲーエム
(31)優先権主張番号 21167984.0	ペーハー
(32)優先日 令和3年4月13日(2021.4.13)	ドイツ連邦共和国 4 5 1 2 8 エッセン
(33)優先権主張国・地域又は機関 欧州特許庁(EP)	レリングハウザー シュトラッセ 1 - 1 1
	(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
	フォースブッシュ 3 0
	(72)発明者 マルクス アラッキ
	ドイツ連邦共和国 4 6 5 1 4 シェルム
	ベック カスタニエンシュトラッセ 6 3
	(72)発明者 クリスティーナ ヤンケ
	ドイツ連邦共和国 4 5 3 2 7 エッセン
	最終頁に続く

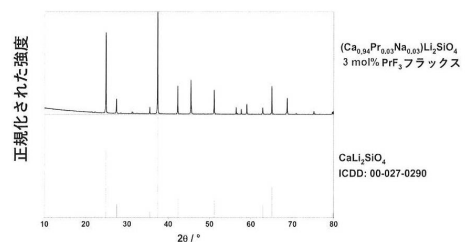
(54)【発明の名称】 改良されたリン光体からなる、コーティング製造用組成物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】抗菌性を有するコーティングを製造するための硬化性組成物、その使用、基材上に抗菌コーティングを形成する方法。

【解決手段】少なくとも1つのフィルム形成ポリマーと、必要に応じて少なくとも1つの添加剤と、必要に応じて少なくとも1つの硬化剤と、一般式(I)： $A_{1-x-y-z}B^*yB_2SiO_4:Ln^1x, Ln^2z$ (I) (Aは、Mg、Ca、SrおよびBaから選択され、Bは、Li、Na、K、RbおよびCsから選択され、B*は、Li、NaおよびKから選択され、Bは、B*と同じか、または異なり、Ln¹は、プラセオジム(Pr)、エルビウム(Er)およびネオジム(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。)の少なくとも1つのアップコンバージョンリン光体と、からなり、前記リン光体は、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ものである、硬化性組成物に関する。

【選択図】図1. 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

抗菌性を有するコーティングを製造するための硬化性組成物であり、
少なくとも1つのフィルム形成ポリマーと、
必要に応じて少なくとも1つの添加剤と、
必要に応じて少なくとも1つの硬化剤と、

般式 (I) :



(式中、 $x = 0.0001 \sim 0.0500$ 、

$z = 0.0000$ または $z = 0.0001 \sim 0.3000$ 、

10

ただし、 $y = x + z$ 、

A は、Mg、Ca、Sr および Ba からなる群から選択され、

B は、Li、Na、K、Rb および Cs からなる群から選択され、

B* は、Li、Na および K からなる群から選択され、

B は、B* と同じか、または異なり、好ましくは B と B* は異なり、

$L n^1$ は、プラセオジウム (Pr)、エルビウム (Er) およびネオジウム (Nd) からなる群から選択され、

$L n^2$ は、ガドリニウム (Gd) から選択される。)

の少なくとも1つのアップコンバージョンリン光体と、

からなり、

20

前記リン光体は、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ものである、硬化性組成物。

【請求項 2】

使用される前記フラックスが、ハロゲン化アンモニウム、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類金属ハロゲン化物、およ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、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

前記ハロゲン化物がフッ化物、臭化物、または塩化物である、請求項 1 または請求項 2 記載の組成物。

【請求項 4】

前記アルカリ金属がナトリウムまたはリチウムである、請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか一項記載の組成物。

30

【請求項 5】

前記ランタノイドがプラセオジウムである、請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか一項記載の組成物。

【請求項 6】

前記アルカリ土類金属がカルシウムである、請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか一項記載の組成物。

【請求項 7】

前記リン光体がプラセオジウムでドーブされている、請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか一項記載の組成物。

40

【請求項 8】

前記リン光体がプラセオジウムでドーブされ、かつガドリニウムで同時ドーブされている、請求項 1 ~ 請求項 7 のいずれか一項記載の組成物。

【請求項 9】

前記リン光体が、単一の結晶性シリケートであるか、あるいは複数の結晶性シリケートからなり、

前記結晶性シリケートは、ランタノイドイオンでドーブされており、かつ少なくとも1つのアルカリ金属イオンと、少なくとも1つのアルカリ土類金属イオンと、を含み、

好ましくは、前記結晶性シリケートは、プラセオジウムでドーブされ、かつ必要に応じて

50

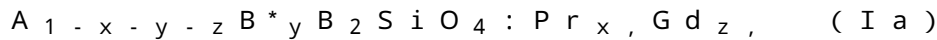
てガドリニウムで同時ドーブされている、請求項 1 ~ 請求項 8 のいずれか一項記載の組成物。

【請求項 10】

前記リン光体が少なくとも部分的に結晶性である、請求項 1 ~ 請求項 9 のいずれか一項記載の組成物。

【請求項 11】

前記リン光体が一般式 (I a) :



(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 および Cs からなる群から選択され、

B* は、Li、Na および K からなる群から選択され、

B は、B* と同じか、または異なり、好ましくは B と B* は異なり、

$x = 0.0001 \sim 0.0500$ 、

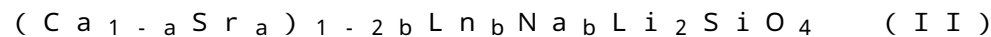
$z = 0.0000$ または $z = 0.0001 \sim 0.3000$ 、

ただし、 $y = x + z$ である。)

の化合物から選択される、請求項 1 ~ 請求項 10 のいずれか一項記載の組成物。

【請求項 12】

前記リン光体が一般式 (I I) :



(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、

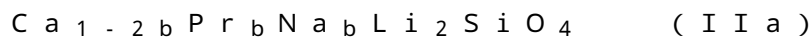
$a = 0.0000 \sim 1.0000$ 、好ましくは $0.0000 \sim 0.1000$ 、特に 0.0000 、

$b = 0.0001 \sim 0.5000$ 、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、請求項 1 ~ 請求項 11 のいずれか一項記載の組成物。

【請求項 13】

前記リン光体が一般式 (I I a) :



(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、請求項 1 ~ 請求項 12 のいずれか一項記載の組成物。

【請求項 14】

前記リン光体が $Ca_{0.98} Pr_{0.01} Na_{0.01} Li_2 Si O_4$ または $Ca_{0.94} Pr_{0.03} Na_{0.03} Li_2 Si O_4$ である、請求項 1 ~ 請求項 13 のいずれか一項記載の組成物。

【請求項 15】

前記リン光体が、前記フラックスの前記ハロゲン化物に対応するハロゲンを含む、請求項 1 ~ 請求項 14 のいずれか一項記載の組成物。

【請求項 16】

前記リン光体は、低エネルギーで、 $2000 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}$ の範囲、特に $800 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}$ の範囲の長波長の電磁放射を照射すると、高エネルギーで、 $400 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ の範囲、好ましくは $300 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$ の範囲の短波長の電磁放射を放出し、

前記高エネルギーで短波長の電磁放射の最大放出強度は、少なくとも $1 \cdot 10^3$ カウント / ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}$)、好ましくは $1 \cdot 10^4$ カウント / ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}$) より高く、特に好ましくは $1 \cdot 10^5$ カウント / ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}$) より高い、請求項 1 ~ 請求項 15 のいずれか一項記載の組成物。

【請求項 17】

前記式 (I I) のリン光体が、 $23^\circ 2' \sim 27^\circ 2'$ および $34^\circ 2' \sim 39.5^\circ$

10

20

30

40

50

2 の範囲の X R P D シグナルを有する、請求項 1 ~ 請求項 1 6 のいずれか一項記載の組成物。

【請求項 1 8】

前記フィルム形成ポリマーが、イソシアネート含有硬化剤または触媒と反応性である官能基、好ましくは酸性水素を含む、請求項 1 ~ 請求項 1 7 のいずれか一項記載の組成物。

【請求項 1 9】

前記フィルム形成ポリマーが、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、および/また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、またはアミノ官能性ポリエステルポリマーからなる群から選択される、請求項 1 ~ 請求項 1 8 のいずれか一項記載の組成物。

10

【請求項 2 0】

前記フィルム形成ポリマーは共振性が低い、請求項 1 ~ 請求項 1 9 のいずれか一項記載の組成物。

【請求項 2 1】

前記フィルム形成ポリマーの透過率は、ツインビーム UV / VIS 分光計で測定して、少なくとも 7 5 %、好ましくは少なくとも 8 0 %、特に好ましくは少なくとも 8 5 %である、請求項 1 ~ 請求項 2 0 のいずれか一項記載の組成物。

【請求項 2 2】

透過率が、ツインビーム UV / VIS 分光計で測定して、少なくとも 7 0 %、好ましくは少なくとも 7 5 %、特に好ましくは少なくとも 8 0 %である、請求項 1 ~ 請求項 2 1 のいずれか一項記載の組成物。

20

【請求項 2 3】

前記リン光体が、ISO 1 3 3 2 0 : 2 0 2 0 および USP 4 2 9 に準拠して測定して、0 . 1 ~ 5 0 μ m、好ましくは 0 . 1 ~ 2 5 μ m、特に好ましくは 0 . 1 μ m ~ 5 μ m の平均粒径 d 5 0 を有する、請求項 1 ~ 請求項 2 2 のいずれか一項記載の組成物。

【請求項 2 4】

前記硬化剤が、分散剤、レオロジー助剤、レベリング剤、湿潤剤、消泡剤、および UV 安定剤の群から選択される、請求項 1 ~ 請求項 2 3 のいずれか一項記載の組成物。

【請求項 2 5】

前記硬化剤が脂肪族イソシアネートおよび脂環式イソシアネートの群から選択される、請求項 1 ~ 請求項 2 4 のいずれか一項記載の組成物。

30

【請求項 2 6】

前記組成物から製造されたコーティングが、バクテリア、酵母、カビ、藻類、寄生虫、およびウイルスに対して抗菌作用を有する、請求項 1 ~ 請求項 2 5 のいずれか一項記載の組成物。

【請求項 2 7】

前記組成物から製造されたコーティングが、
 院内感染症の病原体、好ましくはエンテロコッカス・ファエカリス、黄色ブドウ球菌、
 クレブシエラ・ニューモニエ、アシネトバクター・バウマニ、緑膿菌、大腸菌、エンテロ
 バクター属菌、コリネバクテリウム・ジフテリアエ、カンジダ・アルビカンス、ロタウイル
 ス、バクテリオファージ、
 病原性環境生物、好ましくはクリプトスポリジウム、ジアルジア、アメーバ（アカント
 アメーバ属、ネグレリア属）、大腸菌、大腸菌群、糞便性連鎖球菌、サルモネラ属菌、赤
 痢菌、レジオネラ属菌、緑膿菌、抗酸菌、腸内ウイルス（例
 : ポリオ、A 型肝炎ウイルス）、

40

食品および飲料中の病原体、好ましくはバチルス・セレウス、カンピロバクター、ボツ
 リヌス菌、ウエルシュ菌、クロノバクター属菌、大腸菌、リステリア・モノサイトゲネス
 、サルモネラ属菌、黄色ブドウ球菌、ピブリオ属菌、エルシニア・エンテロコリチカ、バ
 クテリオファージ

50

に対する抗菌作用を有する、請求項 1 ~ 請求項 26 のいずれか一項記載の組成物。

【請求項 28】

分散液、ミルベース、接着剤、トロウエル化合物、精製油、塗料、コーティングもしくは印刷インク、インクジェット、粉碎樹脂、または顔料濃縮物を製造するための、請求項 1 ~ 請求項 27 のいずれか一項記載の組成物の使用。

【請求項 29】

抗菌性を有するコーティングを製造するための、請求項 1 ~ 請求項 28 のいずれか一項記載の組成物の使用。

【請求項 30】

衛生施設および病院における、ならびに食品および飲料産業における基材をコーティングするための、請求項 1 ~ 請求項 29 のいずれか一項記載の組成物の使用。 10

【請求項 31】

基材上に抗菌コーティングを形成する方法であり、
以下：

(a) イソシアネート含有硬化剤と反応性であり、必要に応じて触媒で触媒される官能基を含む少なくとも 1 つのフィルム形成ポリマーと、

(b) 少なくとも 1 つの前記式 (I I) のリン光体と、

(c) イソシアネート官能基を含む硬化剤と、

からなる硬化性フィルム形成組成物を前記基材へ適用する工程を有する方法。

【請求項 32】

前記基材が、金属、鋳物基材、セルロース基材、木材およびそれらの混成物、寸法安定性プラスチック、ならびに / または熱硬化物からなる、請求項 31 記載の方法。 20

【請求項 33】

前記硬化性フィルム形成組成物を適用する前に、プライマー組成物を前記基材に適用する、請求項 31 または請求項 32 記載の方法。

【請求項 34】

請求項 1 ~ 請求項 27 のいずれか一項記載の硬化性組成物で少なくとも部分的に、好ましくは完全にコーティングされた物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、抗菌性を有するコーティングを製造するための硬化性組成物と、その使用と、当該組成物から製造されるコーティングと、当該コーティングで被覆された物品と、に関する。

【背景技術】

【0002】

人間は毎日、バクテリア、菌類およびウイルスなどの何百万も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ったり、なくてはならなかったりする。しかし、これらの害の少ない代表的微生物と同様に、病気を引き起こしたり、命に関わったりするバクテリア、菌類およびウイルスも存在する。 40

【0003】

微生物は、他人との日常的な交流や、他人が使用した物品に触れることで伝染し得る。特に衛生に気を遣う場所では、表面に抗菌仕上げが施されている。使用分野は、特に病院や通所の健康福祉施設における医療機器や消費財の表面である。これらに加えて、公共の場、食品および飲料部門、ならびに動物飼育における表面がある。病原性微生物の蔓延は、今日、ケア部門および医療、そして人間が閉鎖空間で交流する場所での重大な課題となっている。現在注目すべきリスクは、標準的な抗生物質に耐性を持った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蔓延リスクを減らすために、標準的な衛生対策に加えて、抗菌 50

技術および材料が利用されている。化学物質や、物理的方法の使用により、微生物の増殖プロセスに重大な影響を与えることができる。物理的方法には、例えば、熱、冷気、放射、または超音波などがある。化学的方法の中では、ハロゲン、金属イオン、有機化合物および染料、有毒ガスなどが知られている。

【0005】

化学的および物理的方法は、ほとんどの場合、微生物の破壊に非常に効果的であるが、それらは一時的な効果しかない。化学的方法は、耐性の発達を促し、そして、保護すべき表面の破壊をもたらすので、特定の状況下では一部の用途に適していない。しかし、特に化学有機物質の場合の最大の欠点は、人に対する危険性または毒性である。長年消毒剤として使用されてきた、ホルムアルデヒドなどの特定の物質は、現在、ガンを引き起こしたり、環境に非常に有害であったりすると疑われている。

10

【0006】

抗菌作用のある表面は、これらの課題の解決に重要な貢献をすることができる。そのような抗菌性を得るための今日の標準的なプロセスは、主に、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、または第四級アンモニウム化合物を利用している。これには、抗菌金属、金属酸化物または金属酸化物混合物を処理してナノ粒子を生成し、それらを塗料、コーティングまたはポリマー材料に混合する工程が含まれることが多い。この重金属が人や環境に及ぼす長期的な影響を評価することはほとんど不可能であるため、金属粒子の幅広い使用には疑問の余地がある。

【0007】

例えば、特許文献1は、アンチモンズ酸化物とマンガン酸化物との両方を含有する層で仕上げられた粒子を開示している。当業者であれば、水分の存在下でマイクロスケールのガルバニ電池を発達させ、かつマイクロスケールの電界により殺菌作用を生じる金属の電気化学的特性によって抗菌表面が生成されることを知っている。

20

【0008】

同様に、例えば、水、気体または表面を消毒するために、UV放射が医学または衛生学において使用できることが知られている。例えば、UV放射は、水中の通性病原性微生物の数を減らすために、飲料水処理において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放射を使用して行われる。異なる波長の電磁放射を使用する場合、微生物、組織または細胞に存在するさまざまなタンパク質、アミノ酸/核酸(例:DNAまたはRNA)の異なる吸収作用と、個々の酸のペプチド結合とを考慮する必要がある。例えば、DNA/RNAは、200nm~300nm、特に250nm~280nmの波長範囲の電磁放射をよく吸収するので、この放射は、DNA/RNAの不活化に特に適している。したがって、そのような照射で病原性微生物(とりわけウイルス、バクテリア、酵母、カビ)を不活化することができる。照射の持続時間と強度に応じて、DNAまたはRNAの構造を破壊することができる。したがって、代謝的に活性な細胞は不活性化され、および/またはそれらの増殖能力を断ち切ることができる。UV放射による照射の利点は、微生物がそれに対する耐性を発達させることができない点である。しかし、これらの物理的方法は、特定の装置を必要とし、一般に、訓練された人材によって定期的に繰り返される必要があるため、これらの方法を広く使用することは難しい。

30

40

【0009】

さらに、UV放射の波長範囲からの電磁放射による直接照射と同様に、「アップコンバージョン」効果の利用も知られている。これは、UV放射を超える波長の電磁放射、特に可視光または赤外線放射を、より短波長の電磁放射に変換することができるリン光粒子を使用するものであり、その結果、個々のリン光粒子により、所望の効果を有する放射の放出を達成することができる。

【0010】

特許文献2は、UV光の波長範囲の電磁放射を放出する物体に関するものである。リン光粒子は、当該物体のもととなる材料の表面近くの領域において当該物体に、あるいは当

50

該物体のコーティングに埋め込まれている。当該文献で一般的に述べられているのは、リン光粒子が、処理の過程で、材料上に形成されるべきコーティングに直接添加されることであり、その材料は適切な粘稠度または粘度を有していなければならない。特許文献 2 には、適切なポリマーおよび添加剤については記載されていない。

【0011】

特許文献 3 および特許文献 4 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、ポリスチレン、またはナイロンに導入できるリン光体であり、そのアップコンバージョン特性により病原性微生物を殺すことができるリン光体について記載している。これらは、1, 800 ~ 2, 900 の温度で調製されるリン光体である。特許文献 3 および特許文献 4 は、主張した抗菌作用を有する当該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または微生物学的実験のいずれについての証拠も示していない。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リン光体ではなく、代わりに、アモルファスでガラスのような製品をもたらす。

10

【0012】

さらに、特許文献 3 および特許文献 4 は、コーティング組成物中の成分の相溶性や、コーティング表面（例：塗料表面など）の特性について記載していない。しかしながら、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。

【0013】

コーティングや塗料に対する要求は多様である。原則として、コーティング層または塗料コーティングには、保護機能と装飾機能の 2 つのタスクまたは機能がある。単に「コーティング層」という用語を以下に記載する場合、両方のタイプのコーティングを意図している。それらは、木、金属またはプラスチックなどの材料を装飾、保護および保存する。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、他方では化学的および機械的安定性、コーティングのある一定の滑り、または特定の感触を確保するための連続コート層が必要である。

20

【0014】

特許文献 4 とは対照的に、まだ公開されていない特許文献 5 および特許文献 6 は、アップコンバージョンを示すリン光体およびその調製を開示している。そのようなリン光体は、低エネルギーで、2000 nm ~ 400 nm の範囲、特に 800 nm ~ 400 nm の範囲の長波長の電磁放射を、高エネルギーで、400 nm ~ 100 nm の範囲、好ましくは 300 nm ~ 200 nm の範囲の短波長の電磁放射に変換することができ、その結果、それらはコーティング層における抗菌性リン光体としての使用に適している。

30

【0015】

例えば、まだ公開されていない特許文献 7 は、少なくとも 1 つのフィルム形成ポリマーと、特許文献 5 および特許文献 6 の教示に係る少なくとも 1 つのアップコンバージョンリン光体と、必要に応じて少なくとも 1 つの添加剤と、必要に応じて少なくとも 1 つの硬化剤と、からなる組成物を記載している。これらのリン光体からなるコーティング層は、他の特性、特に貯蔵安定性を著しく損うことなく、抗菌作用を有するが示された。

【0016】

しかし、特許文献 5 および特許文献 6 に係る方法によって調製されたリン光体は、不均一な粒径分布を示すこともわかった。このことにより、これらのリン光体をコーティングマトリックスへ組み込む際に特定の課題が生じる。特許文献 7 の教示により抗菌コーティング層が得られたとしても、リン光体の放出強度を高められることがさらに望ましいであろう。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0017】

【特許文献 1】国際公開番号第 2019/197076 号

【特許文献 2】ドイツ公開番号第 10 2015 102 427 号

50

【特許文献3】米国特許公開番号第2009/0130169A1

【特許文献4】国際公開番号第2009/064845A2号

【特許文献5】欧州特許出願番号第19202910.6号

【特許文献6】国際出願番号第PCT/EP2020/077798号

【特許文献7】欧州特許出願番号第21157055.1号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

したがって、本発明の目的は、微生物に対する保護を提供するコーティングを製造するために使用することができる、冒頭で述べたタイプの硬化性組成物であり、均一な粒径分布を有し、かつより高い放出強度を示すリン光体が使用されている組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0019】

特許文献5、特許文献6、および特許文献7の教示に基づいて、本発明は、抗菌性を有するコーティングを製造するための硬化性組成物であり、

少なくとも1つのフィルム形成ポリマーと、

必要に応じて少なくとも1つの添加剤と、

必要に応じて少なくとも1つの硬化剤と、

般式(I)：



(式中、 $x = 0.0001 \sim 0.0500$ 、

$z = 0.0000$ または $z = 0.0001 \sim 0.3000$ 、

ただし、 $y = x + z$ 、

Aは、Mg、Ca、SrおよびBaからなる群から選択され、

Bは、Li、Na、K、RbおよびCsからなる群から選択され、

B*は、Li、NaおよびKからなる群から選択され、

Bは、B*と同じか、または異なり、好ましくはBとB*は異なり、

Ln^1 は、プラセオジウム(Pr)、エルビウム(Er)およびネオジウム(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。)

の少なくとも1つのアップコンバージョンリン光体と、
からなり、

前記リン光体は、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ものである、硬化性組成物を提案する。

【0020】

当業者であれば、先行技術のあらゆる種類の多数のフラックス(例：それぞれ該当する場合、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、ビスマスおよびホウ酸のハロゲン化物、炭酸塩、硫酸塩、酸化物およびホウ酸塩)を知っている。例えば結晶成長を加速させたり、外来相の形成を抑制したりするための冶金学分野におけるそれらの用途も知られている。

【0021】

したがって、所望の特性が達成できるように適切なフラックスを選択することも本発明の目的であった。したがって、適切なフラックスの発見は、特に重要であり、発明性への貢献がすでに存在している。

【0022】

全く驚くべきことだが、少なくとも1つのハロゲン含有フラックスの存在下でアップコンバージョンリン光体を調製すると、フラックスを添加しない、または異なるフラックスを含むリン光体と比較して、均一な粒径分布を持ち、かつ放出強度または量子収率が向上

したアップコンバージョンリン光体をもたらされることがわかった。

【0023】

フラックスによる処理は、フラックス塗布(fluxing)とも呼ばれ、つまり、製品にフラックスが塗布されている。実施例において、本発明に係るフラックス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類似しており、したがって、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実施できることが示されている。これにより、コーティング表面の外観(例:光沢、感触および手触り)などのコーティング性が向上したと考えられる。

【0024】

アップコンバージョンリン光体の放出強度は、簡単な技術的実装によっても達成することができる 10

【0025】

したがって、本発明のさらなる主題は、これらのアップコンバージョンリン光体の調製方法と、それによって得られるアップコンバージョンリン光体である。

【0026】

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、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類金属ハロゲン化物、およ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、これらの群のハロゲン化物を使用して調製されたアップコンバージョンリン光体は、他のフラックスで調整されたものよりも高い放出強度を持っていることがわかった。 20

【0027】

ハロゲン化物は、好ましくは、フッ化物または塩化物である。

【0028】

アルカリ金属は、好ましくは、カリウム、ナトリウム、またはリチウムである。

【0029】

ランタノイドは、好ましくは、プラセオジウムである。

【0030】

アルカリ土類金属は、好ましくは、カルシウムまたはストロンチウムである。

【0031】

リン光体は、好ましくは、プラセオジウムでドーブされており、本発明に係る組成物中で使用される。 30

【0032】

本発明に係る組成物の場合、リン光体は、好ましくは、プラセオジウムでドーブされ、かつガドリニウムで同時ドーブされている。

【0033】

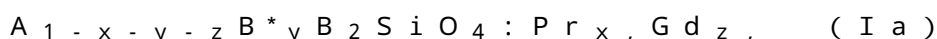
リン光体が少なくとも部分的に結晶性であることが好ましい。したがって、リン光体が部分的にまたは完全に結晶性であることが好ましい。したがって、リン光体は、好ましくは、少なくとも完全にアモルファスではない。したがって、リン光体がアモルファスに固化した溶融物(ガラス)でないことが好ましい。

【0034】

リン光体は、好ましくは、単一の結晶性シリケートであるか、または複数の結晶性シリケートからなり、当該結晶性シリケートは、ランタノイドイオンでドーブされており、かつ少なくとも1つのアルカリ金属イオンと、少なくとも1つのアルカリ土類金属イオンと、を含んでいる。 40

【0035】

本発明に係る組成物の場合、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およびCsからなる群から選択され、

B*は、Li、NaおよびKからなる群から選択され、 50

Bは、B*と同じか、または異なり、好ましくはBとB*は異なり、
 $x = 0.0001 \sim 0.0500$ 、
 $z = 0.0000$ または $z = 0.0001 \sim 0.3000$ 、
 ただし、 $y = x + z$ である。)の化合物から選択される。

【0036】

B*は、プラセオジムまたはガドリニウム置換の電荷のバランスを取るために機能する。

【0037】

Aは、Mg、Ca、SrおよびBaからなる群からの単一の元素、あるいはこの群からの2つ以上の元素の組み合わせ、つまり、例えば $A = (Mg_{a1}Ca_{a2}Sr_{a3}Ba_{a4})$ (式中、 $0 < a1 < 1$ 、 $0 < a2 < 1$ 、 $0 < a3 < 1$ 、 $0 < a4 < 1$ 、ただし、 $a1 + a2 + a3 + a4 = 1$)を表してよい。したがって、Aは、例えば $(Ca_{0.9}Sr_{0.1})$ を表してよい。

【0038】

本発明に係る組成物の場合、リン光体は、好ましくは、一般式(II)：
 $(Ca_{1-a}Sr_a)_{1-2b}Ln_bNa_bLi_2SiO_4$ (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 、
 $b = 0.0001 \sim 0.5000$ 、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。

【0039】

Lnは、プラセオジム、ガドリニウム、エルビウム、およびネオジムからなる群からの単一の元素を表してもよく、あるいは、この群からの2つの元素の組み合わせ、つまり、例えば、 $Ln = (Ln^1_x Ln^2_y)$ (式中、 Ln^1 および Ln^2 は、プラセオジム、ガドリニウム、エルビウム、およびネオジムからなる群から選択され、xおよびyは、式(I)および式(Ia)で定義されているとおりである。)を表してもよい。

【0040】

Ln^1 は、ドーピングに使用される。ドーピングには、プラセオジムを使用することが好ましい。 Ln^2 は、任意の同時ドーピングに使用される。任意の同時ドーピングには、ガドリニウムを使用することが好ましい。リン光体は、好ましくは、同時ドーピングされていない。言い換えると、Lnは、好ましくは、プラセオジム、ガドリニウム、エルビウム、およびネオジムからなる群からの単一の元素を表す。

【0041】

リン光体は、一般式(IIa)：
 $Ca_{1-2b}Pr_bNa_bLi_2SiO_4$ (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よりいっそう好ましい。

【0042】

リン光体は、 $Ca_{0.98}Pr_{0.01}Na_{0.01}Li_2SiO_4$ であることが特に好ましい。

【0043】

好ましくは、本発明に係るアップコンバージョンリン光体は、フラックスのハロゲン化合物に対応するハロゲンを含んでいる。

【0044】

リン光体は、好ましくは、低エネルギーで、 $2000\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$ の範囲、特に8 50

00 nm ~ 400 nm の範囲の長波長の電磁放射を照射すると、高エネルギーで、400 nm ~ 100 nm の範囲、好ましくは300 nm ~ 200 nm の範囲の短波長の電磁放射を放出するものである。高エネルギーで短波長の電磁放射の最大放出強度が、少なくとも $1 \cdot 10^3$ カウント / ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}$)、好ましくは 1×10^4 カウント / ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}$) を超え、特に好ましくは $1 \cdot 10^5$ カウント / ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}$) を超えることがさらに好ましい。これらの指数を測定するために、レーザー、特に445 nm で75 mW の出力および / または488 nm で150 mW の出力を有するレーザーによって、放出を誘導することが好ましい。

【0045】

式 (I I) に係るリン光体は、好ましくは、 $23^\circ 2' \sim 27^\circ 2'$ および $34^\circ 2' \sim 39.5^\circ 2'$ の範囲の X R P D シグナルを有しており、当該シグナルは、Bragg - Brentano 型ジオメトリと Cu - K 線を用いて測定される。測定方法の詳細は、まだ公開されていない特許文献5および特許文献6に記載されている。

【0046】

まだ公開されていない特許文献5および特許文献6は、フラックスを添加しない、リン光体 (特に、式 (I)、式 (I a)、および式 (I I) のリン光体) の調製に関するものである。

【0047】

これらの文献に記載されている方法から進んで、本発明に係る方法は、以下の工程を有している。

i) ~ iv) :

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、ランタノイド酸化物、特に好ましくは Pr_6O_{11} および / または Gd_2O_3 から選択される少なくとも1つのランタノイド塩 (ランタノイド酸化物またはランタノイド塩中のランタノイドイオンは、プラセオジウム、ガドリニウム、エルビウム、ネオジミウムから選択され、同時ドーピングの場合はこれらのうちの少なくとも2つから選択される。)、

ii) シリケート、好ましくはシリケート塩、特に好ましくはシリケートのアルカリ金属塩、または二酸化ケイ素、

iii) 少なくとも1つのアルカリ土類金属塩および少なくとも1つのアルカリ金属塩、好ましくは、リチウム塩またはリチウム化合物から選択され、かつ必要に応じてナトリウム塩およびカリウム塩、好ましくはリチウム塩の塩、好ましくはリチウムカーボネート、カルシウムカーボネート、およびナトリウムカーボネートから選択されるアルカリ金属シリケートまたはアルカリ金属カーボネート、

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、フッ化リチウムまたは塩化リチウム)、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またはフッ化カルシウム)、およびハロゲン化ランタノイド (好ましくはフッ化プラセオジウムまたは塩化プラセオジウム) の群からの少なくとも1つのフラックスを準備する工程、

a) 粉碎により i)、ii)、iii) および iv) を混合して混合物を得る工程、または b) 非プロトン性溶媒ではない有機極性または無極性溶媒中で i)、ii) および iii) を混合して混合物を得る工程

(工程 b) からの混合物を $600 \sim 1,000$ で焼成し (工程 1 a)、有機成分を取り除く。標準 (空気) 雰囲気下、 $600 \sim 1,000$ で少なくとも1時間、好ましくは2時間以上焼成することにより、焼成混合物を得ることが好ましい。)、

焼成工程において、シリケート系材料の溶融温度より低い温度で、好ましくは空気中で、工程 a) からの混合物または工程 b) からの焼成混合物を焼成する工程

(好ましくは $800 \sim 900$ 、特に好ましくは約 850 で、少なくとも3時間、好ましくは少なくとも12時間、好ましくは空気中で、シリケート系材料を結晶化するために

10

20

30

40

50

、少なくとも部分的な結晶化を、好ましくは別の焼成工程（工程 1 b）において、シリケート系材料の溶融温度よりも 50 ~ 200 低い温度で、少なくとも 3 時間、好ましくは空気下で実施する。）

昇温、好ましくは 800 を超え、かつ当該材料の融点よりも 50 ~ 200 低い温度（工程 2）、例えば 850 で、少なくとも 3 時間、特に好ましくは少なくとも 6 時間、還元性雰囲気下での別の焼成工程において、ランタノイドを Ln^{3+} イオンに還元する工程、

好ましくは冷却した後、シリケート系ランタノイドイオンドープ材料を得る工程。

【0048】

方法のさらに詳細な実施形態は、特許文献 5 および特許文献 6 から収集することができ、本発明に係る方法に使用されるフラックスである。 10

【0049】

全く驚くべきことだが、洗練された手法で既知の方法を変更することができ、それはさらに、粒径分布と放出強度の向上とに関して例外的かつ予想外の特性を備えた最適化アップコンバージョンリン光体をもたらした。

【0050】

好ましくは、反応物の総量に対し、0.01 重量% ~ 3.5 重量%、好ましくは 0.5 重量% ~ 3.5 重量%、特に好ましくは 1.0 重量% ~ 3.5 重量% のフラックスを使用することができる。

【0051】

驚くべきことに、特許文献 5 および特許文献 6 の教示に従って調製した本発明に係るリン光体は、抗菌作用に關与する必要なアップコンバージョン特性を有することがわかった。 20

言い換えると、これらのリン光体は、特に例えば微生物の DNA または RNA を破壊したり、変異させたり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、特に可視光または赤外光を、より短い波長の電磁放射に変換することができる。したがって、これらのリン光体は、本発明に係る組成物に対して非常に良好な適合性を有する。

【0052】

以下のようにして本発明に係るリン光体を調製することも考えられる。

使用する出発物質は、 $CaCO_3$ （Alfa Aesar 社、99.5%）、 Li_2CO_3 （Alfa Aesar 社、99%）、 SiO_2 （Aerosil 200、Evonik 社）、 Pr_6O_{11} （Treibacher 社、99.99%）、 Na_2CO_3 （Merck 社、99.9%）、および CaF_2 （Sigma-Aldrich 社、99.9%）のフラックスである。これらの化合物の化学量論的混合物をアセトン中で 30 分間混合する。アセトンが室温で完全に蒸発したら、混合物をコランダムるつぼに移す。混合物を 2 回焼成する。最初の焼成は、空気を供給しながら 850 で 12 時間、溶解炉内で行い、2 番目の焼成は、95 : 5 = N_2 : H_2 下、850 で 6 時間行う。その後、最終製品を瑪瑙乳鉢で粉砕する。 30

【0053】

特許文献 5 および特許文献 6 の教示に従ってリン光体を粉砕し、まず均一な粒径を得て、次に所望の粒径を得られることに言及しなければならない。しかし、この場合、エネルギー投入量がより大きくなり、調製後の不均一性とその粒径分布のために、粉砕工程はより長く続くであろう。 40

【0054】

本発明が解決しようとする別の課題は、抗菌性を有する硬化性組成物に使用できるフィルム形成ポリマーの選択である。原則として、従来技術から知られているすべてのフィルム形成ポリマーが有用である。

【0055】

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、かつ必要に応じて触媒で触媒される官能基、好ましくは酸性水素を有する。 50

【 0 0 5 6 】

有利には、フィルム形成ポリマーは、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、および/また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またはアミノ官能性ポリエステルポリマーの群から選択され、イソシアナート含有硬化剤と反応する。

【 0 0 5 7 】

フィルム形成ポリマーは、好ましくは、共振性が低い。

【 0 0 5 8 】

当業者であれば、表面での物理的相互作用を知っている。材料とその材料表面に応じて、光の入射に対して複数の効果が表面で生じる。入射光は、一部が吸収され、一部が反射され、材料表面によっては散乱する。光は、まず吸収され、次に再び放出されることもできる。不透明、半透明または透明の材料の場合、光は物体を貫通することもできる（透過）。場合によっては、光は、表面で偏光または回折することさえある。一部の物体は、光を放出したり（照明付きディスプレイ、LEDセグメント、ディスプレイ画面）、異なる色の光で蛍光やリン光を発したりすることもできる（残光）。

10

【 0 0 5 9 】

本明細書の文脈において、「低共振性」は、フィルム形成ポリマーが、240～500 nmのUV領域または青色領域において、吸収性、反射性、寛解性、および散乱性が低いことを意味している。対照的に、透過率は、好ましくは顕著でなければならない。

20

【 0 0 6 0 】

これは、驚くべきことだが、低エネルギーで、2000 nm～400 nmの範囲、特に800 nm～400 nmの範囲の長波長の電磁放射が透過されればされるほど、高エネルギーで、400 nm～100 nmの範囲、好ましくは300 nm～200 nmの範囲の短波長の電磁放射が放出され得るので、共振性の低い本発明に係るフィルム形成ポリマーが抗菌作用を向上させることが見出されたためである。

【 0 0 6 1 】

透過率が高いほど、放出も高くなることがわかっており、これは、抗菌作用に不可欠である。

【 0 0 6 2 】

好ましくは、フィルム形成ポリマーの透過率は、260 nm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。

30

【 0 0 6 3 】

好ましくは、フィルム形成ポリマーの透過率は、500 nm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。

【 0 0 6 4 】

実例として、透過率は異なる波長で定義されてよいことに留意されたい（図1を参照）。本発明の場合、放出される波長の例として260 nmの波長を、励起波長の例として500 nmの波長を選択した。これらは、一方ではアップコンバージョンに関与し、他方では抗菌作用にかなりの程度関与する。

40

【 0 0 6 5 】

例えば、透過率100%の場合、260 nmの波長で測定すると、同量の放射線が変換され、放出される。つまり、吸収や散乱などによる損失はない。透過率80%の場合、260 nmの波長で測定すると、おそらく吸収、反射、寛解および/または散乱のために、20%は透過されない。したがって、波長260 nmの放射線の80%しか放出できない。

【 0 0 6 6 】

この重大な発見は、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、透過率が0%のポリマーは、本発明に係る硬化性組成物には不適切である。それらは、低エネルギーで高波長の電磁放射を透過せず、したがって、組成物中に存在するリン光体が、この

50

電磁放射を、高エネルギーで短波長の電磁放射に変換し、放出することができない。この変換と放出は、抗菌作用に必要である。

【0067】

好ましくは、本発明に係る組成物は、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。

【0068】

好ましくは、本発明に係る組成物は、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。

【0069】

過率曲線は、Analytik Jena社の「Specord 200 Plus」ツインビームUV/VIS分光計で測定することが好ましい。内部波長のキャリブレーションには、酸化ホルミウムフィルターを使用している。重水素ランプ（UV範囲）またはタングステン・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、測定チャンネルと比較チャンネルに分割され、比較サンプルに対して直接測定することができる。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生成する。

10

【0070】

透過率が70%未満の組成物を使用することが考えられる。それらはおそらくまだ抗菌作用を持っているが、効率は非常に中程度である。

【0071】

リン光体は、好ましくは、ISO 13320:2020およびUSP 429に準拠して、Horiba社のLA-950レーザー粒径分析器を用いて測定して、0.1~50µm、好ましくは0.1~25µm、特に好ましくは0.1µm~5µmの平均粒径d50を有する。

20

【0072】

本発明に係る組成物にリン光体を効率的に組み込みおよび/または安定化するために、様々な添加剤を加えることができる。

【0073】

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、およびUV安定剤の群から選択される。

30

【0074】

驚くべきことに、本発明に係る組成物へ添加剤を添加すると、透過率が低下することがわかった。

【0075】

したがって、添加剤が使用される別の実施形態では、本発明に係る組成物は、260nmで測定して、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%の透過率を有することが好ましい。

【0076】

したがって、添加剤が使用される別の実施形態では、本発明に係る組成物は、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%の透過率を有することが好ましい。

40

【0077】

好ましくは、本発明に係る組成物は、脂肪族また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んでいる。

【0078】

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、およ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、毒性が低いので、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)およびイソホロンジイソシアネート(IPDI)をベースとす

50

るイソシアヌレート、ウレトジオン、およびビウレットである。市販の製品の例は、Covestro社の商品名DESMODUR（登録商標）またはEvonik Industries社のVESTANATである。既知の製品は、Covestro社の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、およびDESMODUR（登録商標）VLである。その他の例は、Evonik Industries社のVESTANAT（登録商標）HAT2500LV、VESTANAT（登録商標）HB2640LV、または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社のDESMODUR（登録商標）EXP2863、DESMODUR（登録商標）XP2599、またはDESMODUR（登録商標）XP2406である。当業者に知られている別のイソシアネートプレポリマーを使用してもよい。

10

【0079】

硬化には触媒を使用することが考えられる。有機Sn(IV)、Sn(II)、Zn、Bi化合物または第三級アミンから選択される触媒を使用してもよい。

【0080】

有機スズ触媒、チタン酸塩またはジルコン酸塩、アルミニウム、鉄、カルシウム、マグネシウム、亜鉛またはビスマスの有機金属化合物、ルイス酸または有機酸/塩基、直鎖状または環状アミジン、グアニジンもしくはアミン、また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。

20

【0081】

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ナート、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、また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ナート、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ナート、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ナートおよびジオクチルスズジラウレートである。さらに、亜鉛塩（例：オクタン酸亜鉛、アセチルアセトナート亜鉛、および2-エチルカルボン酸亜鉛）、またはテトラアルキルアンモニウム化合物（例：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またはコリン2-エチルヘキサノエート）を使用することも可能である。オクトエート亜鉛（2-エチルヘキサノエート亜鉛）およびテトラアルキルアンモニウム化合物を使用することが好ましく、オクト酸亜鉛を使用することが特に好ましい。さらに好ましいのは、ビスマス触媒、例えばTIB Kat（TIB社、マンハイム）、またはBorchi（登録商標）触媒、チタン酸塩、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)アセチルアセトナート、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クトキシド、他のアルコキシドおよびアルミニウムアセチルアセトナート、カルシウム化合物、例えばカルシウムニナトリウムエチレンジアミンテトラアセテートまたはカルシウムジアセチルアセトナート、またはアミン、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、1,4-ジアザピシクロ[2.2.2]オクタン、1,8-ジアザピシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1,5-ジアザピシクロ[4.3.0]ノ-5-ネン、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。また、触媒として好ましいのは、有機または無機ブレンステッド酸、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または塩化ベンゾイル、塩酸、リン酸、ならびにそれらのモノエステルおよび/またはジ

30

40

50

エステル、例えばリン酸ブチル、(イソ)プロピルホスフェート、ジブチルホスフェートなどである。グアニジン含有有機および有機シリコン化合物も好ましい。もちろん、2つ以上の触媒を組み合わせることも可能である。さらに、国際公開番号第2005/100482号に記載されているように、触媒として光潜伏性塩基を使用することも可能である。

【0082】

硬化触媒は、好ましくは、硬化性組成物の総重量に対し、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%か~3重量%の量で使用される。

【0083】

物理的乾燥により硬化するフィルム形成ポリマーの場合、反応性硬化剤を添加する必要はない。

【0084】

本発明に係る組成物は、好ましくは、1K(一成分)コーティング系または2K(二成分)コーティング系、メラミンベーキング系、または室温または高温系で使用されてよい。

【0085】

好ましくは、本発明に係る組成物から製造されたコーティングは、バクテリア、酵母、カビ、藻類、寄生虫およびウイルスに対する抗菌作用を有する。

【0086】

本発明に従って製造されたコーティングは、好ましくは以下に対する抗菌作用を有する。

院内感染症の病原体、好ましくはエンテロコッカス・ファエカリス、黄色ブドウ球菌、クレブシエラ・ニューモニエ、アシネトバクター・バウマニ、緑膿菌、大腸菌、エンテロバクター属菌、コリネバクテリウム・ジフテリアエ、カンジダ・アルビカンス、ロタウイルス、バクテリオファージ、

条件的嫌気性病原性環境生物、好ましくはクリプトスポリジウム、ジアルジア、アメーバ(アカントアメーバ属、ネグレリア属)、大腸菌、大腸菌群、糞便性連鎖球菌、サルモネラ属菌、赤痢菌、レジオネラ属菌、緑膿菌、抗酸菌、腸内ウイルス(例：ポリオ、A型肝炎ウイルス)、

食品および飲料中の病原体、好ましくはバチルス・セレウス、カンピロバクター、ボツリヌス菌、ウエルシュ菌、クロノバクター属菌、大腸菌、リステリア・モノサイトゲネス、サルモネラ属菌、黄色ブドウ球菌、ピブリオ属菌、エルシニア・エンテロコリチカ、バクテリオファージ

【0087】

本発明に係るアップコンバージョンリン光体の組み込みが著しく改善されたことがわかった。

【0088】

アップコンバージョンリン光体とリン光体は同義語として使用されている。

【0089】

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、精製油、塗料、コーティングもしくは印刷インク、インクジェット、粉碎樹脂、または顔料濃縮物を製造するための本発明に係る組成物の使用を提供する。

【0090】

抗菌性を有するコーティングを製造するための本発明に係る組成物の使用が好ましい。

【0091】

抗菌作用または抗菌性を有するコーティングとは、コーティングが、微生物の成長と増殖を制限または防止する抗菌表面を有することを意味する。

【0092】

驚くべきことに、本発明に係るコーティングは化学的および機械的安定性を有すること

10

20

30

40

50

もわかった。抗菌コーティングは定期的な消毒とさらなる衛生対策が必要な領域で頻繁に使用されるので、化学的および機械的安定性は特に重要である。

【0093】

本発明には、基材上に抗菌コーティングを形成する方法であり、以下：

- a. イソシアネート含有硬化剤と反応性であり、必要に応じて触媒で触媒される官能基を含む少なくとも1つのフィルム形成ポリマーと、
 - b. 少なくとも1つの式(II)のリン光体と、
 - c. イソシアネート官能基を含む硬化剤と、
- からなる硬化性フィルム形成組成物を基材へ適用する工程を有する方法も含まれる。

【0094】

好ましくは、基材は、金属、鉱物基材(例：コンクリート、天然岩、またはガラス)、セルロース基材、木材およびそれらの混成物、寸法的に安定なプラスチック、ならびに/または熱硬化物である。

【0095】

用語「寸法的に安定なプラスチック」は、網羅的ではないが、次のポリマーを意味すると理解される：アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン(ABS)、ポリアミド(PA)、ポリ乳酸(PLA)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリカーボネート(PC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリスチレン(PS)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)。

【0096】

好ましくは、プライマー組成物は、硬化性フィルム形成組成物を適用する前に基材に適用されてよい。

【0097】

好ましくは、本発明に係る硬化性組成物は、衛生施設および病院、ならびに食品および飲料産業における基材のコーティングに使用される。

【0098】

これには、学校、老人ホーム、工業用厨房または保育園など、公共圏のすべての設置物が含まれる。

【0099】

さらなる発明は、本発明に係る硬化性組成物で少なくとも部分的に、好ましくは完全に被覆された物品である。

【0100】

用語「抗菌効果」、「抗菌効能」、「抗菌作用」および「抗菌性」は、同義語として使用されていることに留意されたい。

【0101】

本発明に係る物品は、コーティングが特許請求の範囲に記載されるような特定のリン光体を含む場合、抗菌活性成分の放出がなくても抗菌作用を有することが好ましいことに留意されたい。このように、微生物を殺す手段は物理的である。したがって、そのような材料は殺生物剤規制の対象外である(2019年現在のテキスト中、2012年5月22日付の欧州議会および欧州理事会の規制(EU)No. 528/2012)。

【0102】

以下に提示するのは、当業者に本発明を説明するためだけの例示であり、特許請求された主題事項のすべてに関し、いかなる限定も構成するものではない。

【図面の簡単な説明】

【0103】

【図1.1】図1.1は、非フラックスの比較リン光体(下の正規化されたX線粉末回折図)と比較した、実験例1のリン光体のX線粉末回折図(上図)を示す。

【図1.2】図1.2は、 PrF_3 でフラックス処理されていない比較リン光体と比較した、実験例1の放出スペクトル(破線)を示す。

10

20

30

40

50

【図 1.3】図 1.3 は、実験例 1 の粒度分布を示す。

【図 2.1】図 2.1 は、非フラックスの比較リン光体（下の正規化された X 線図）と比較した、実験例 2 のリン光体の X 線粉末回折図（X 線回折パターン）（上図）を示す。

【図 2.2】図 2.2 は、CaF₂ でフラックス処理されていない比較リン光体と比較した、実験例 2 の放出スペクトル（破線）を示す。

【図 2.3】図 2.3 は、その後の粉碎工程後の実験例 2 の粒度分布を示す。

【図 2.4】図 2.4 は、比較リン光体の粒度分布を示す。

【図 3.1】図 3.1 は、非フラックスの比較リン光体（下の正規化された X 線図）と比較した、実験例 3 のリン光体の X 線粉末回折図（X 線回折パターン）（上図）を示す。

【図 3.2】図 3.2 は、H₃BO₃ でフラックス処理されていない比較リン光体と比較した、実験例 2 の放出スペクトル（破線）を示す。 10

【図 4.1】図 4.1 は、フラックスなしの CaLi₂SiO₄:Pr³⁺,Na⁺ (1%) リン光体の記録画像を示す。

【図 4.2】図 4.2 は、フラックスとして NaF を含む CaLi₂SiO₄:Pr³⁺,Na⁺ (1%) リン光体の記録画像を示す。

【実施例】

【0104】

方法

Horiba 社の LA-950 レーザー粒径分析器を使用した、ISO 13320:2020 および USP 429 に準拠した粒度分布、 20

日立社の Tabeltop 4000 Plus、15kV BSE 検出器（倍率：1000 倍）を使用した、EDX による定性的元素分析

粉末 XRD：サンプルの X 線粉末回折図を、Bragg-Brentano ジオメトリで動作する Panalytical 社の X'Pert PRO MPD 回折計を使用し、Cu-K 放射線およびラインスキャン CCD 検出器を使用し、記録した。積分時間は 20 秒で、ステップ幅は 0.017° 2θ であった。

放出スペクトルを、Coherent 社の 488nm 連続波 OBIS レーザーと Hamamatsu 社のペルチェ冷却（-20℃）単一光子計数光電子増倍管（R2658P）を備えた、Edinburgh Instruments 社の FLS920 分光計を使用して記録した。モノクロメータによって生じる n 次反射を抑制するために、バンドパスフィルターを使用した。 30

【0105】

I. リン光体

実験例 1：フラックスとして PrF₃ 3 モル% を含む本発明に係るリン光体 (Ca_{0.94}Pr_{0.03}Na_{0.03})Li₂SiO₄

CaCO₃ 2.8225 g (28.2 ミリモル)、Li₂CO₃ 2.2167 g (30.0 ミリモル)、SiO₂ 1.8025 g (30.0 ミリモル)、Na₂CO₃ 0.0477 g (0.45 ミリモル)、および PrF₃ 0.1781 g (0.9 ミリモル) を、瑪瑙乳鉢中でアセトンに混合した。この混合物を空气中 850℃ で 12 時間焼成し、有機成分を除去した。次に、焼成を、フォーミング・ガス雰囲気（5% H₂/95% N₂）中 850℃ でさらに 6 時間行い、これにより、所望の生成物を得た。さらなる測定のためにリン光体を回収した。 40

【0106】

図 1.1 は、非フラックスの比較リン光体（下の正規化された X 線粉末回折図）と比較した、実験例 1 のリン光体の X 線粉末回折図（上図）を示す。所望のリン光体が調製されたことが示された。

図 1.2 は、PrF₃ でフラックス処理されていない比較リン光体と比較した、実験例 1 の放出スペクトル（破線）を示す。比較リン光体（黒線）は、実験例 1 と同様に調製されたが、PrF₃ を含まない。スペクトルは、フラックスを添加することにより、強度を目的の波長範囲で向上できることを明確に示している。 50

図 1.3 は、実験例 1 の粒度分布を示す。D₁₀、D₅₀ および D₉₀ を測定した。次の値が測定された：D₁₀：14.0 μm、D₅₀：26.7 μm、D₉₀：44.7 μm。

【0107】

実験例 2：フラックスとして CaF₂ 2.5 重量% を含む本発明に係るリン光体 (Ca_{0.98}Pr_{0.01}Na_{0.01})Li₂SiO₄

CaCO₃ 2.9426 g (29.4 ミリモル)、Li₂CO₃ 2.2167 g (30.0 ミリモル)、SiO₂ 1.8025 g (30.0 ミリモル)、Pr₆O₁₁ 0.0511 g (0.05 ミリモル)、Na₂CO₃ 0.0159 g (0.15 ミリモル)、および CaF₂ 0.1102 g (2.2029 ミリモル) を、瑪瑙乳鉢中でアセトンに混合した。この混合物を空气中 850 で 12 時間焼成して有機成分を除去した。次に、焼成を、フォーミング・ガス雰囲気 (5% H₂ / 95% N₂) 中 850 でさらに 6 時間行い、これにより、所望の生成物を得た。

【0108】

図 2.1 は、非フラックスの比較リン光体 (下の正規化された X 線図) と比較した、実験例 2 のリン光体の X 線粉末回折図 (X 線回折パターン) (上図) を示す。所望のリン光体が調製されたことが示された。

図 2.2 は、CaF₂ でフラックス処理されていない比較リン光体と比較した、実験例 2 の放出スペクトル (破線) を示す。比較リン光体 (黒線) は、実験例 1 と同様に調製されたが、CaF₂ を含まない。スペクトルは、フラックスを添加することにより、強度を目的の波長範囲で向上できることを明確に示している。

図 2.3 は、その後の粉碎工程後の実験例 2 の粒度分布を示す。よって、粒径は粉末状であった。D₁₀、D₅₀ および D₉₀ を測定した。次の値が測定された：D₁₀：7.7 μm、D₅₀：12.9 μm、D₉₀：20.7 μm。

図 2.4 は、比較リン光体の粒度分布を示す。D₁₀、D₅₀ および D₉₀ を測定した。次の値が測定された：D₁₀：11.1 μm、D₅₀：28.9 μm、D₉₀：85.4 μm。

【0109】

フラックスの結果としての本発明に係るリン光体の粒径 (図 1.3) は、比較リン光体の粒径 (図 2.4) よりも均一であることがわかった。したがって、本発明に係るリン光体は、コーティングマトリックスにより容易に組み込むことができ、このことは、コーティング表面の外観 (例：光沢、感触および手触り) などのコーティング特性の改善につながり得る。

【0110】

実験例 3：異なるフラックスを使用した比較例、H₃BO₃ 1 重量% を含む (Ca_{0.98}Pr_{0.01}Na_{0.01})Li₂SiO₄

CaCO₃ 2.9426 g (29.4 ミリモル)、Li₂CO₃ 2.2167 g (30.0 ミリモル)、SiO₂ 1.8025 g (30.0 ミリモル)、Pr₆O₁₁ 0.0511 g (0.05 ミリモル)、Na₂CO₃ 0.0159 g (0.1500 ミリモル)、および H₃BO₃ 0.0441 g (0.7132 ミリモル) を、瑪瑙乳鉢中でアセトンに混合した。この混合物を空气中 850 で 12 時間焼成して有機成分を除去した。次に、焼成を、フォーミングガス・雰囲気 (5% H₂ / 95% N₂) 中 850 でさらに 6 時間行い、これにより、所望の生成物を得た。さらなる測定のためにリン光体を回収した。

【0111】

図 3.1 は、非フラックスの比較リン光体 (下の正規化された X 線図) と比較した、実験例 3 のリン光体の X 線粉末回折図 (X 線回折パターン) (上図) を示す。所望のリン光体が調製されたことが示された。

図 3.2 は、H₃BO₃ でフラックス処理されていない比較リン光体と比較した、実験例 2 の放出スペクトル (破線) を示す。比較リン光体 (黒線) は、実験例 1 と同様に調製されたが、H₃BO₃ を含まない。スペクトルは、実験例 3 に係るリン光体の強度が、H

BO_3 の添加によって所望の波長範囲で低下したことを明確に示している。このフラックスは適切でないようである。

したがって、それ以上の測定は行われなかった。

【0112】

実験例4：フラックス処理されたリン光体とフラックス処理されていないリン光体の記録画像を使用した視覚的比較

2つの $\text{CaLi}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+(1\%)$ リン光体を同様の方法で調製し、 NaF をフラックスとして一方のリン光体に添加した。

CaCO_3 2.9426 g (29.4ミリモル)、 Li_2CO_3 2.2167 g (30.0ミリモル)、 SiO_2 1.8025 g (30.0ミリモル)、 Pr_6O_{11} 0.0511 g (0.05ミリモル)、 Na_2CO_3 0.0159 g (0.15ミリモル)、および NaF 0.1855 g (3.0ミリモル)を、瑪瑙乳鉢中でアセトンに混合した。この混合物を空气中850 で12時間焼成して有機成分を除去した。次に、焼成を、フォーミング・ガス雰囲気(5% H_2 /95% N_2)中850 でさらに6時間行い、これにより、所望の生成物を得た。

【0113】

図4.1は、フラックスなしの $\text{CaLi}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+(1\%)$ リン光体の記録画像を示す。記録は、1000倍の倍率で15kVのBSE検出器を使用して行った。

図4.2は、フラックスとして NaF を含む $\text{CaLi}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+(1\%)$ リン光体の記録画像を示す。記録は、1000倍の倍率で15kVのBSE検出器を使用して行った。

フラックスを添加したサンプルが、より均一な粒子画像をもたらすことは明らかである。

【0114】

II. 適用例

手順は、欧州特許出願番号第21157055.1号の実施例と類似している。方法、装置、材料は、欧州特許出願番号第21157055.1号のものと同一であった。本発明に係る(フラックス処理された)リン光体のみを代用した。

引用した文章と表のコピーを避けるために、欧州特許出願番号第21157055.1号の番号付けを形式的に列挙する。

1. フィルム形成ポリマーの選択

1.1 リン光体と添加剤を含まない組成物の調製

1.2 石英板へのポリマーマトリックスのコーティング

1.3 透過率の測定

2. 添加剤の選択

2.1 透過率の測定

2.2 リン光体を含まないポリマーマトリックスのコーティング特性の試験

3. 抗菌効果の試験

3.1 リン光体の選択

実験例4に従う、 NaF 10モル%でフラックス処理された $\text{CaLi}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+(1\%)$

実験例2に従う、 CaF_2 2.5重量%でフラックス処理された $\text{CaLi}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+(1\%)$

3.2 本発明に係る組成物の抗菌効果の試験

【0115】

用語「抗菌効果」、「抗菌効能」、「抗菌作用」および「抗菌特性」は、同義語として使用されていることに留意されたい。

抗菌効果を試験するために、II.3.1のフラックス処理リン光体をそれぞれ硬化性組成物Cに配合した。それらは、表1のデータに従って調製された。ガラスビーズ50g

をそれぞれの組成物に加え、この混合物をスピードミキサで2,000rpmで5分間粉碎した。ガラスビーズを濾別した後、各組成物を、高光沢の圧延アルミニウムパネル上にコーティングし、架橋し、約50μmの乾燥膜厚を有するフィルムを形成した。基板上にコーティングがあり、そのコーティング表面は抗菌作用を有するはずであり、その比較例は、抗菌作用がないと予測される。比較例CEは、リン光体を含んでいない。

【0116】

【表1】

表1：転写法用硬化性組成物の配合

	CE [g]	C2-1 [g]	C2-2 [g]	C4-1 [g]	C4-2 [g]
CAB™ 381-2	6.82	6.82	6.82	6.82	6.82
酢酸ブチル	38.64	38.64	38.64	38.64	38.64
CaLi ₂ SiO ₄ :Pr ³⁺ ,Na ⁺ (1%) CaF ₂		0.90	1.33		
CaLi ₂ SiO ₄ :Pr ³⁺ ,Na ⁺ (1%) NaF				0.90	1.33
TIB Kat® 218	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Desmodur® N 3390	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55

10

20

【0117】

3.2.1 転写法

DVGW（ドイツガス水道技術科学協会）の標準W294「給水中の消毒用UV機器」（Arbeitsblatt W 294 “UV-Geräte zur Desinfektion in der Wasserversorgung”）内のUV系の生体線量測定試験に使用される枯草菌で試験を行った。グラム陽性内生孢子形成細菌であり、特に紫外線に対して鈍感であるため、紫外線の抗菌作用を試験する際の最悪ケースとして適している。

30

使用した試験生物は、枯草菌亜種（*Bacillus subtilis* subsp. *spizizenii*）（DSM 347、ATCC 6633）であった。

栄養寒天培地のコンフルエントな被覆を確保するために、最終濃度が10⁷細胞/mLである枯草菌懸濁液1mLを、滅菌CASO寒天プレート上に均一に分配した。適用した細菌懸濁液を、室温（22±2）で300±30秒間、栄養寒天培地上で平衡化した。細菌懸濁液は、各細菌株の前培養物を希釈することによって生成した。希釈は滅菌脱イオン水で行った。試験生物の前培養物は、滅菌CASOプロス内で生成した。枯草菌の前培養物を、攪拌水浴中で一定に攪拌しながら30で16±1時間培養した。前培養物の細胞力価を、血球計算盤（トーマ型血球計算板）を用いた顕微鏡検査によって測定した。

40

【0118】

転写法の目的は、乾燥無生物表面での実際に近い条件下でのコーティング表面の抗菌作用をシミュレートすることである。この目的のために、上記のようにして得られたコーティングを2.5cm×4cmのサイズにカットし、90±1gで60±5秒間の規定重量で、枯草菌をコンフルエントに接種した栄養寒天プレートに押し付けた。この工程により、半乾燥形態のバクテリアをコーティング表面に移動させた。続いて、基材を、被覆および接種された側を上にして空のペトリ皿に入れ、室温で0時間、1時間、2時間、3時間、5時間、照明下で培養した。

【0119】

アップコンバージョン効果による抗菌作用を試験するために、さらに、被覆および接種

50

された側を有する基材を、室温で0時間、1時間、2時間、3時間、5時間、暗所で培養した。

【0120】

すべてのサンプルと、UVアップコンバーター粒子を含まない比較例を、培養時間中照明を使用して、あるいは使用しないで3回試験した。

【0121】

適切な培養時間を経た後の抗菌効果を、接触試験による培養性測定によって検出する（欧州特許出願番号第21157055.1号の図1）。

【0122】

枯草菌の培養性を試験するために、0時間、1時間、2時間、3時間、5時間の培養時間の後、基材の被覆および接種された側を滅菌栄養寒天プレートに、 90 ± 1 gで 60 ± 5 秒間の規定重量で押し付けた。次に、栄養寒天培地を静的条件下30で 24 ± 1 時間培養した。形成された細菌コロニーを目視で定性的に評価した。

10

【0123】

3.2.2 転写法の結果

枯草菌の培養性を低下させることにより、転写法においてバクテリアの増殖阻害効果を確認することができる。

【0124】

実験例2および4の発明に係るリン光体は、CEおよび暗所培養サンプルと比較して、本発明に係る硬化性組成物C2-1、C2-2、C4-1およびC4-2における枯草菌の培養性に有意な低下をもたらす（表1）。硬化性組成物CEの比較サンプルのコーティング表面に付着したバクテリアの培養性は、培養期間の長期化とともに有意な増殖阻害を示した。この減少は、1時間の培養後でも一定の照明下で測定可能であった。培養性の低下は、一定の照明下で培養時間が5時間に至るまで進行する。暗所で培養された組成物は、5時間の培養期間を通して培養性の低下を一切示さなかった。

20

【0125】

暗所培養サンプルの表面では、5時間にわたって培養可能なバクテリアの数が増えたり減ったりしないので、リン光体の抗菌効果が照射状態でのみ得られることを示すことができる。

【0126】

アップコンバーター粒子を添加しない硬化性組成物CEは、照明状態でも暗所状態でも、枯草菌に対して増殖阻害作用を示さなかった（表1）。

30

【0127】

さらに、ポリマーマトリックスは純粋なコンタミを示さなかった。これは、バクテリアを事前に移していないサンプル片の接触試験によって確認された。

【0128】

その結果、フラックス処理されたリン光体は、本発明に係る硬化性組成物から製造された本発明に係るコーティングにおいて抗菌効果を示すと断定することができる。

【0129】

【表2】

表2：硬化性組成物の抗菌効果

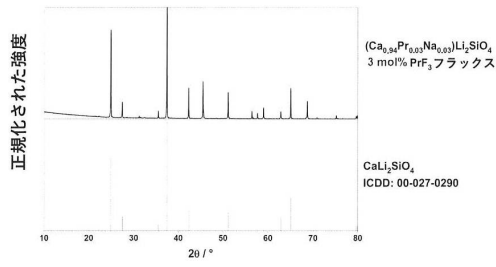
40

組成物	抗菌効果	
	照明あり	暗所
CE	なし	なし
C2-1	あり	なし
C2-2	あり	なし
C4-1	あり	なし
C4-2	あり	なし

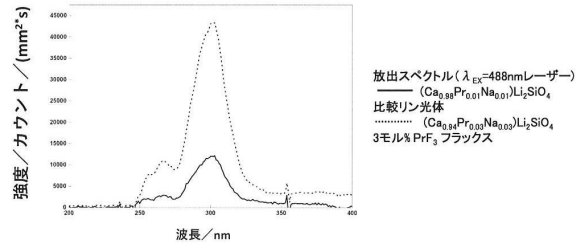
50

【 図 面 】

【 図 1 . 1 】

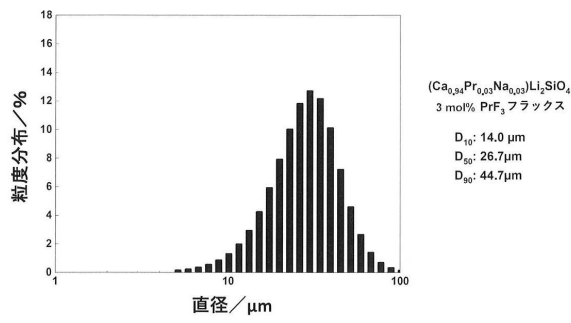


【 図 1 . 2 】

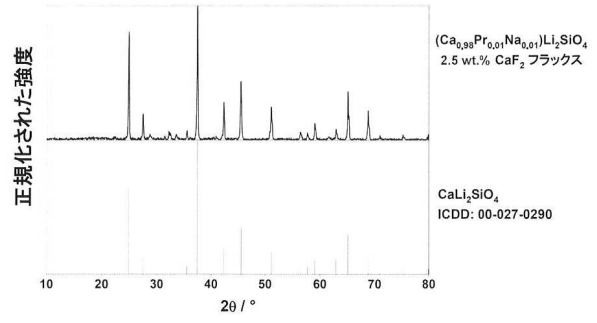


10

【 図 1 . 3 】

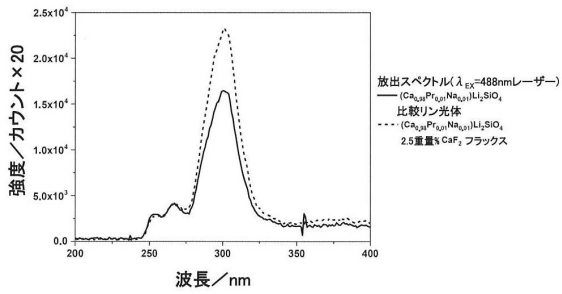


【 図 2 . 1 】

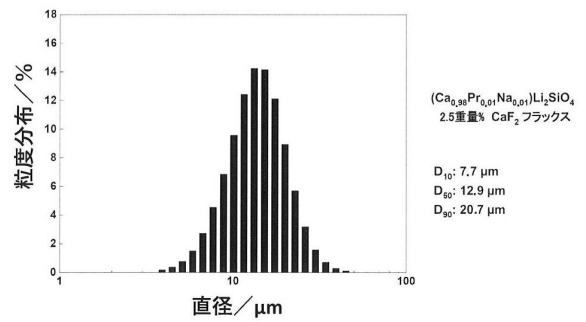


20

【 図 2 . 2 】



【 図 2 . 3 】

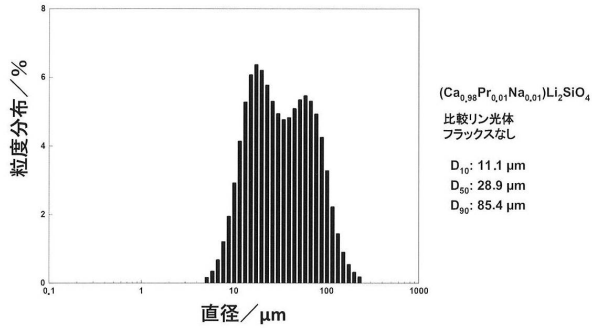


30

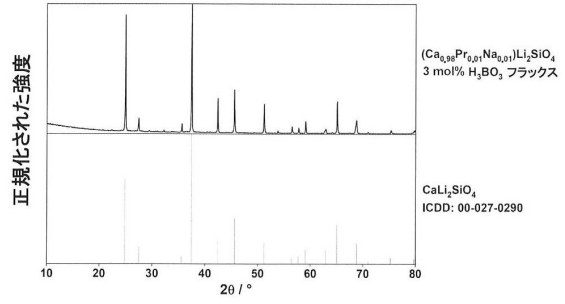
40

50

【 図 2 . 4 】

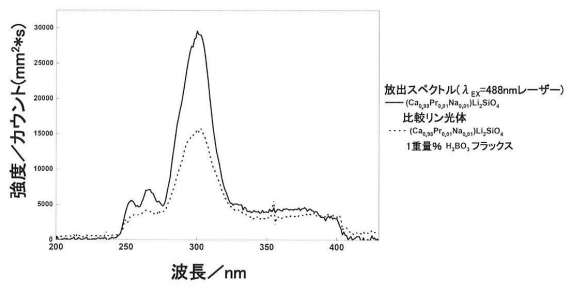


【 図 3 . 1 】

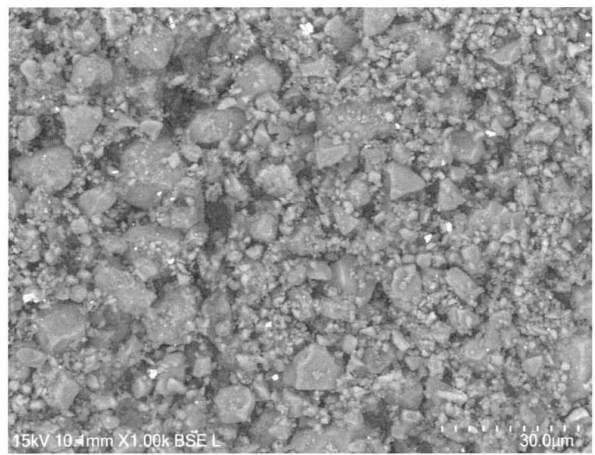


10

【 図 3 . 2 】



【 図 4 . 1 】



CaLi₂SiO₄:Pr³⁺,Na⁺(1%)

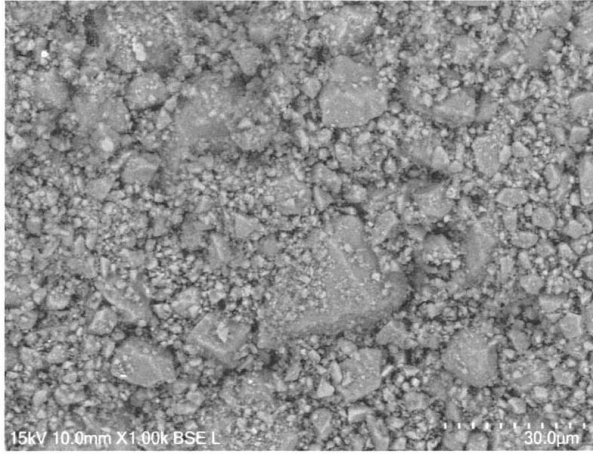
20

30

40

50

【 図 4 . 2 】



CaLi₂SiO₄:Pr³⁺,Na⁺(1%) 10 mol% NaF

【 外国語明細書 】

10

20

30

40

50

202000224 Foreign Countries

1

Composition for production of coatings comprising improved phosphors

5 The invention relates to a curable composition for the production of coatings having an antimicrobial property, to the use thereof and to coatings produced therefrom and articles coated therewith.

10

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

15 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. 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

25 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.

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

40

50

202000224 Foreign Countries

2

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

5 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

15 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

25 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

202000224 Foreign Countries

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 effect 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.

15

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.

25

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

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

35

40

50

202000224 Foreign Countries

4

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

5 In contrast to WO 2009/064845 A2, the as-yet unpublished patent applications EP 19202910.6 and PCT/EP2020/077798 disclose phosphors exhibiting up-conversion and the preparation thereof. Such phosphors can convert 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, to electromagnetic radiation having higher energy and shorter wavelength in the range from 400 nm to 100 nm, preferably in the range from 10 300 nm to 200 nm, with the result that they are suitable for use as antimicrobial phosphors in coating layers.

10

15 For instance, the as-yet unpublished European patent application EP 21157055.1 describes a composition comprising at least one film-forming polymer, at least one up-conversion phosphor according to the teaching of EP 19202910.6 and 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

20 However, it was also found that the phosphors prepared by a process according to EP 19202910.6 and 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 21157055.1 leads to antimicrobial coating layers, it would additionally be desirable to be able to increase the intensity of the emission of the phosphors.

25

Accordingly, the object of the invention is to provide a curable composition of the type mentioned at the outset, which can be used to produce coatings which provide protection against microorganisms, wherein up-conversion phosphors are used which have a homogeneous particle size distribution and in addition exhibit a higher intensity of the emission.

30

35 Based on the teaching of the European patent applications EP 19202910.6, PCT/EP2020/077798 and EP 21157055.1, the present invention proposes a curable composition for the production of coatings having an antimicrobial property, comprising

- at least one film-forming polymer,

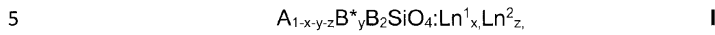
40

50

202000224 Foreign Countries

5

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



with

$$x = 0.0001 - 0.0500;$$

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

- 10 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;
 Ln¹ being selected from the group consisting of praseodymium (Pr), erbium (Er) and
 15 neodymium (Nd);
 Ln² being selected from gadolinium (Gd),

wherein the phosphor has been prepared using at least one halogen-containing flux.

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

- 25 Therefore, it was also an object of the invention to select a suitable flux so that the desired properties could be achieved. The discovery of suitable fluxes was therefore particularly important, such that here too a contribution to inventiveness already exists.

- 30 It was found, completely surprisingly, that the preparation of the up-conversion phosphors in the presence of at least one halogen-containing flux resulted in up-conversion phosphors having a homogeneous particle size distribution and also increased intensity of the emission or greater quantum yield, compared to phosphors without the addition of a flux or comprising a different flux.

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

10

20

30

40

50

202000224 Foreign Countries

6

It has been shown in the examples 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.

10

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

A further subject of the invention is thus also a process for the preparation of these up-conversion phosphors and also the up-conversion phosphors obtainable thereby.

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.

20

The halides are preferably fluorides or chlorides.

The alkali metals are preferably potassium, sodium or lithium.

The lanthanoid is preferably praseodymium.

25

The alkaline earth metals are preferably calcium or strontium.

The phosphor has preferably been doped with praseodymium, which is used in the composition according to the invention.

30

30

For the composition according to the invention, the phosphor has preferably been doped with praseodymium and co-doped with gadolinium.

It is preferable that the phosphor is at least partially crystalline. It is thus preferable that the phosphor is partially or fully crystalline. The phosphor is thus preferably at least not entirely

35

40

50

202000224 Foreign Countries

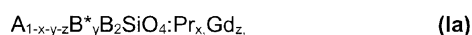
7

amorphous. It is therefore preferable that the phosphor is not an amorphously solidified melt (glass).

5 The phosphor is preferably a crystalline silicate or consists of crystalline silicates doped with lanthanoid ions, comprising at least one alkali metal ion and at least one alkaline earth metal ion. 10

For the composition according to the invention, the phosphor is preferably selected from compounds of the general formula (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;

15 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; 20

x = 0.0001 – 0.0500;

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

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

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 ≤ a₁ ≤ 1, 0 ≤ a₂ ≤ 1, 0 ≤ a₃ ≤ 1, 0 ≤ a₄ ≤ 1, and with the proviso that:

25 a₁ + a₂ + a₃ + a₄ = 1. A may thus represent (Ca_{0.9}Sr_{0.1}), for example. 30

For the composition according to the invention, the phosphor is preferably selected from compounds of the general formula (II)

30



where:

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;

35 b = 0.0001 to 0.5000, preferably 0.0001 to 0.1000, especially 0.0050 to 0.0500. 40

202000224 Foreign Countries

8

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).

5

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.

10

10

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

15



20

with $b = 0.0001$ to 0.5000 , preferably 0.0001 to 0.1 , especially 0.005 to 0.0500 .

20

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

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

25

The phosphor is preferably one which, on irradiation with 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, emits 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/($mm^2 \cdot s$), preferably higher than $1 \cdot 10^4$ counts/($mm^2 \cdot s$), particularly preferably higher than $1 \cdot 10^5$ counts/($mm^2 \cdot s$). 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.

30

30

40

50

202000224 Foreign Countries

9

The phosphor according to formula (II) preferably has XRPD signals in the range from $23^\circ 2\theta$ to $27^\circ 2\theta$ and from $34^\circ 2\theta$ to $39.5^\circ 2\theta$, 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
5 PCT/EP2020/077798.

The as-yet unpublished European patent applications EP 19202910.6 and
10 PCT/EP2020/077798 are dedicated to the preparation of phosphors, especially of phosphors of formula (I), formula (Ia) and formula (II), without the addition of fluxes.

10 Proceeding from the process described in these documents, the process according to the invention comprises the following steps:

- i) providing at least one lanthanoid salt selected from lanthanoid nitrates, lanthanoid
15 carbonates, lanthanoid carboxylates, preferably lanthanoid acetates, lanthanoid sulfates, lanthanoid oxides, particularly preferably Pr $_6$ O $_{11}$ and/or Gd $_2$ O $_3$, where the lanthanoid ion in the lanthanoid oxides or lanthanoid salts is selected from praseodymium, gadolinium,
20 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
20 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 carbonate, a calcium carbonate
25 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,
30 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,

- a) mixing i), ii), iii) and iv) by means of grinding to obtain a mixture, or
- b) mixing i), ii) and iii) in an organic polar or nonpolar solvent that is not a protic solvent to
obtain a mixture; the mixture from b) is calcined (step 1a) at 600 to 1000°C to remove the
organic component; preference is given to performing the calcination at 600 to 1000°C for
35 at least 1 h, preferably not less than 2 h, under standard (air) atmosphere to obtain a
calcined mixture,

40

50

202000224 Foreign Countries

10

- calcining the mixture from a) or the calcined mixture from b) in a calcination step, preferably under air at a temperature below the melting temperature of the silicate-based material, wherein at least partial crystallization takes place, preferably in a further calcination step (step 1b) at a temperature of 50 to 200°C below the melting temperature of the silicate-based material for at least 3 h, preferably under air, in order to crystallize the silicate-based material, preferably at a temperature of 800 to 900°C, particularly preferably at about 850°C, for at least 3 h, preferably for at least 12 h, preferably under air, 10
- in a further calcination step with rising temperature, preferably above 800°C and 50 to 200°C below the melting point (step 2) of the material, for example at 850°C for at least 3 h, particularly preferably for at least 6 h, under a reducing atmosphere, reducing the lanthanoids to Ln³⁺ ions, 10
- obtaining a silicate-based lanthanoid ion-doped material, preferably after cooling the material.

- 15 Further detailed embodiments of the process can be gathered from EP 19202910.6 and PCT/EP2020/077798, a flux being used for the process according to the invention. 20

20 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 and increase in the emission intensity.

25 Preferably, 0.01% by weight – 3.5% by weight, preferably 0.5% – 3.5% by weight, particularly preferably 1.0% – 3.5% by weight, of flux can be used, based on the total amount of the reactants.

30 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. 30

35 It is also conceivable to prepare the phosphor according to the invention as follows: 40

202000224 Foreign Countries

11

Starting materials used are CaCO_3 (Alfa Aesar, 99.5%), Li_2CO_3 (Alfa Aesar, 99%), SiO_2 (Aerosil 200, Evonik), Pr_6O_{11} (Treibacher, 99.99%), and Na_2CO_3 (Merck, 99.9%) and also a CaF_2 (Sigma-Aldrich, 99.9%) flux. A stoichiometric mixture of these compounds is mixed in acetone for 30 minutes. Once the acetone has evaporated fully at room temperature, the mixture is transferred to a corundum crucible. The mixture is calcined twice. The first calcination is conducted in a melting furnace at 850°C for 12 h with supply of air, and the second calcination at 850°C for 6 h under 95/5 N_2/H_2 . The end product is then ground in an agate mortar.

10

10 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.

15

A further problem addressed by the invention is the selection of film-forming polymers that can be used for the curable composition having an antimicrobial property. In principle, all film-forming polymers known from the prior art are useful.

20

20 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.

25 Advantageously, the film-forming polymer is selected from the group of the hydroxy-functional acrylate polymers, hydroxy-functional polyester polymers, and/or hydroxy-functional polyether polymers, hydroxy-functional cellulose derivatives, amino-functional aspartic polymers or polyester polymers, which reacts with an isocyanate-containing curing agent.

30

30 The film-forming polymer preferably has low resonance.

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

40

50

202000224 Foreign Countries

12

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).

5 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 or in the blue region at 450 – 500 nm. By contrast, transmittance should preferably be pronounced. 10

10 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, more electromagnetic radiation having higher energy and shorter wavelength in 15 the range from 400 nm to 100 nm, preferably in the range from 300 nm to 200 nm, can be emitted. 20

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

20

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.

25 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.

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 30 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 on the other hand to a significant degree for the antimicrobial action. 30

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 35 through absorption, scatter or the like. In the case of 80% transmittance, measured at a wavelength of 260 nm, 20% is not transmitted, probably owing to absorption, reflection, 40

202000224 Foreign Countries

13

remission and/or scatter. Accordingly, only 80% of the radiation of wavelength 260 nm can be emitted.

5 This significant finding is important in the selection of the film-forming polymers. Polymers 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 and shorter wavelength and emit it, which is required for the antimicrobial action.

10

10

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.

15 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 500 nm.

20

20 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 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.

25

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.

30

30 The phosphors preferably have an average particle size of d_{50} of 0.1 - 50 μm , preferably $d_{50} = 0.1 - 25 \mu\text{m}$, particularly preferably $d_{50} = 0.1 \mu\text{m} - 5 \mu\text{m}$, measured to ISO 13320:2020 and USP 429, for example with an LA-950 Laser Particle Size Analyzer from Horiba.

35 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.

40

50

202000224 Foreign Countries

14

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

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

10

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.

10

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.

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

20

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® 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 DESMODUR® XP 2406 from Covestro. Further isocyanate prepolymers known to the person skilled in the art may be used.

30

35 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.

40

50

202000224 Foreign Countries

15

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.

5

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, 10 dioctyltin diketanoate, dioctylstannoxane, dioctyltin dicarboxylate, dioctyltin oxide, 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 (zinc 2-ethylhexanoate) and of the tetraalkylammonium compounds, particular preference 20 to that of zinc octoate. Further preferred are bismuth catalysts, e.g. TIB Kat (TIB Mannheim) or Borchi® 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, 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, 25 N,N-dimethylphenylamine, N-ethylmorpholine, etc. Also preferred as catalysts are organic or inorganic Brønsted acids such as acetic acid, trifluoroacetic acid, methanesulfonic acid, p-toluenesulfonic acid or benzoyl chloride, hydrochloric acid, phosphoric acid and the monoesters and/or diesters thereof, for example butyl phosphate, (iso)propyl phosphate, dibutyl phosphate, etc. Also preferred are guanidine-bearing organic and organosilicon 30 compounds. It is of course also possible to use combinations of two or more catalysts. In addition, it is also possible to use photolatent bases as catalysts, as described in WO 2005/100482.

The curing catalyst is preferably used in amounts of 0.01% to 5.0% by weight, preferably 35 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.

40

50

202000224 Foreign Countries

16

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

- 5 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. 10

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

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

- pathogens of nosocomial infections, preferably against *Enterococcus faecium*, 15 *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Acinetobacter baumannii*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Enterobacter*, *Corynebacterium diphtheriae*, *Candida albicans*, rotavirus, bacteriophages; 20
- 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., 25 *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. 30

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

Up-conversion phosphors and phosphors are used as synonyms.

35 The invention further provides for the use of the composition according to the invention for the production of dispersions, millbases, adhesives, trowelling compounds, renders, paints, coatings or printing inks, inkjets, grinding resins or pigment concentrates. 40

202000224 Foreign Countries

17

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

- 5 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. 10

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

15 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, comprising:

- 20 a. at least one film-forming polymer containing functional groups which are reactive with an isocyanate-containing curing agent, optionally catalysed by a catalyst, 20
b. at least one phosphor of the formula (II) and
20 c. a curing agent containing isocyanate-functional groups.

25 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.

30 The term "dimensionally stable plastics" is understood to mean, albeit non-exhaustively, the following polymers: acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS), polyamides (PA), polylactate (PLA), polymethyl methacrylate (PMMA), polycarbonate (PC), polyethylene terephthalate (PET), polystyrene (PS), polyether ether ketone (PEEK), polyvinyl chloride (PVC), 30 polypropylene (PP), polyethylene (PE).

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

35 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. 40

202000224 Foreign Countries

18

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

- 5 A further invention is an article that has been coated at least partly, preferably fully, with the curable composition according to the invention. 10

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

10

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). 20

15

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.

20

30

40

50

202000224 Foreign Countries

19

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 Panalytical X'Pert PRO MPD 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° 2 θ .

10

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). Bandpass filters were used to suppress nth-order reflections caused by the monochromators.

15

20

30

40

50

202000224 Foreign Countries

20

I. Phosphors

5 **Example 1 Phosphor according to the invention ($\text{Ca}_{0.94}\text{Pr}_{0.03}\text{Na}_{0.03}\text{Li}_2\text{SiO}_4$ with 3 mol% of PrF_3 as flux**

10

10 2.8225 g (28.2 mmol) of CaCO_3 , 2.2167 g (30.0 mmol) of Li_2CO_3 , 1.8025 g (30.0 mmol) of SiO_2 , 0.0477 g (0.45 mmol) of Na_2CO_3 and 0.1781 g (0.9 mmol) of PrF_3 were mixed in acetone in an agate mortar. This mixture was calcined at 850°C for 12 h in air to remove organic constituents. The calcination is then conducted at 850°C for a further 6 h in a forming gas atmosphere (5% H_2 /95% N_2), which results in the desired product. The phosphor was withdrawn for further measurements.

15 Fig. 1.1 shows an X-ray powder diffractogram (X-ray diffraction pattern) of the phosphor from Example 1 (top diagram) compared to a non-fluxed reference phosphor (bottom normalized X-ray powder diffractogram). It was shown that the desired phosphor was prepared.

20

20 Fig. 1.2 shows an emission spectrum of Example 1 (dashed line) compared to a comparative phosphor which has not been fluxed with PrF_3 . The comparative phosphor (black line) was prepared analogously to Example 1, but without PrF_3 . The spectrum clearly shows that the intensity can be increased in the desired wavelength range by the addition of the flux.

30

25 Fig. 1.3 shows a particle size distribution of Example 1. The D_{10} , D_{50} and D_{90} were measured. The following values were determined:

D_{10} : 14.0 μm

30 D_{50} : 26.7 μm

D_{90} : 44.7 μm

40

50

202000224 Foreign Countries

21

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 2.5% by weight of CaF_2 as flux

5 2.9426 g (29.4 mmol) of CaCO_3 , 2.2167 g (30.0 mmol) of Li_2CO_3 , 1.8025 g (30.0 mmol) of SiO_2 , 0.0511 g (0.05 mmol) of Pr_6O_{11} , 0.0159 g (0.15 mmol) of Na_2CO_3 and 0.1102 g (2.2029 mmol) of CaF_2 were mixed in acetone in an agate mortar. This mixture was calcined at 850°C for 12 h in air to remove organic constituents. The calcination is then conducted at 850°C for a further 6 h in a forming gas atmosphere (5% H_2 /95% N_2), which results in the
10 desired product.

10

Fig. 2.1 shows an X-ray powder diffractogram (X-ray diffraction pattern) of the phosphor from Example 2 (top diagram) compared to a non-fluxed reference phosphor (bottom normalized X-ray diagram). It was shown that the desired phosphor was prepared.

15

Fig. 2.2 shows an emission spectrum of Example 2 (dashed line) compared to a comparative phosphor which has not been fluxed with CaF_2 . The comparative phosphor (black line) was prepared analogously to Example 1, but without CaF_2 . The spectrum clearly shows that the intensity can be increased in the desired wavelength range by the addition
20 of the flux.

20

Fig. 2.3 shows a particle size distribution of Example 2 after a subsequent milling process. The particle size was thus comminuted. The D_{10} , D_{50} and D_{90} were measured. The following values were determined:

25 D_{10} : 7.7 μm
 D_{50} : 12.9 μm
 D_{90} : 20.7 μm

30

Fig. 2.4 shows a particle size distribution of the comparative phosphor. The D_{10} , D_{50}
30 and D_{90} were measured. The following values were determined:

D_{10} : 11.1 μm
 D_{50} : 28.9 μm
 D_{90} : 85.4 μm

35 It was found that the particle size of the phosphor according to the invention (Fig. 1.3) as a result of the flux is more homogeneous than the particle size of the comparative phosphor

40

50

202000224 Foreign Countries

22

(Fig. 2.4). The phosphor according to the invention can thus be incorporated into the coating matrix more easily, which may possibly lead to improved coating properties, such as the appearance of the coating surface, for example the gloss, the feel and the touch.

5

10

Example 3 Comparative example using a different flux, $(\text{Ca}_{0.98}\text{Pr}_{0.01}\text{Na}_{0.01})\text{Li}_2\text{SiO}_4$ with 1% by weight of H_3BO_3

10 2.9426 g (29.4 mmol) of CaCO_3 , 2.2167 g (30.0 mmol) of Li_2CO_3 , 1.8025 g (30.0 mmol) of SiO_2 , 0.0511 g (0.05 mmol) of Pr_6O_{11} , 0.0159 g (0.1500 mmol) of Na_2CO_3 and 0.0441 g (0.7132 mmol) of H_3BO_3 were mixed in acetone in an agate bowl. This mixture was calcined at 850°C for 12 h in air to remove organic constituents. The calcination is then conducted at 850°C for a further 6 h in a forming gas atmosphere (5% H_2 /95% N_2), which results in the desired product. The phosphor was withdrawn for further measurements.

20

15

Fig. 3.1 shows an X-ray powder diffractogram (X-ray diffraction pattern) of the phosphor from Example 3 (top diagram) compared to a non-fluxed reference phosphor (bottom normalized X-ray diagram). It was shown that the desired phosphor was prepared.

20

Fig. 3.2 shows an emission spectrum of Example 2 (dashed line) compared to a comparative phosphor which has not been fluxed with H_3BO_3 . The comparative phosphor (black line) was prepared analogously to Example 1, but without H_3BO_3 . The spectrum clearly shows that the intensity of the phosphor according to Example 3 was reduced in the desired wavelength range by addition of the H_3BO_3 . This flux appears not to be suitable.

30

25

Further measurements were therefore not performed.

40

50

202000224 Foreign Countries

23

Example 4 Visual comparison using recorded images of fluxed and unfluxed phosphors

Two $\text{CaLi}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+},\text{Na}^+(1\%)$ phosphors were prepared in analogous fashion, NaF being added as flux to one of the phosphors.

2.9426 g (29.4 mmol) of CaCO_3 , 2.2167 g (30.0 mmol) of Li_2CO_3 , 1.8025 g (30.0 mmol) of SiO_2 , 0.0511 g (0.05 mmol) of Pr_6O_{11} , 0.0159 g (0.15 mmol) of Na_2CO_3 and 0.1855 g (3.0 mmol) of NaF were mixed in acetone in an agate mortar. This mixture was calcined at 850°C for 12 h in air to remove organic constituents. The calcination is then conducted at 850°C for a further 6 h in a forming gas atmosphere (5% H_2 /95% N_2), which results in the desired product.

Fig. 4.1 shows a recorded image of the $\text{CaLi}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+},\text{Na}^+(1\%)$ phosphor, without flux. The recording was taken using a BSE detector at 15 kV with 1000x magnification.

Fig. 4.2 shows a recorded image of the $\text{CaLi}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+},\text{Na}^+(1\%)$ phosphor, with NaF as flux. The recording was taken using a BSE detector at 15 kV with 1000x magnification.

It is evident that the sample with addition of flux results in a more homogeneous particle image.

II. Application examples

The procedure was analogous to the examples from EP 21157055.1. Methods, devices and materials were identical to those from EP 21157055.1. Only the phosphor according to the invention (fluxed) was substituted.

The numbering of EP 21157055.1 is listed formally here in order to avoid a copy of the cited passages and tables.

1. Selection of the film-forming polymers

- 1.1 Preparation of the composition without phosphors and additives
- 1.2 Coating of the polymer matrices onto quartz plates
- 1.3 Measurement of transmittance

2. Selection of additives

- 2.1 Measurement of transmittance
- 2.2 Testing of the coating properties of the polymer matrices without phosphors

10

20

30

40

50

202000224 Foreign Countries

24

3. Testing of antimicrobial efficacy**3.1 Selection of phosphors**

- $\text{CaLi}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+},\text{Na}^+(1\%)$ fluxed with 10 mol% NaF, according to Example 4
- $\text{CaLi}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+},\text{Na}^+(1\%)$ fluxed with 2.5% by weight CaF_2 , according to Example 2

5

3.2 Testing of the antimicrobial efficacy of a composition according to the invention

10

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

10

To test the antimicrobial efficacy, the fluxed phosphors from II. 3.1 were each formulated into a curable composition C. They were prepared according to the data from Table 1. 50 g of glass beads were added to the respective composition and the mixture was ground in a Speedmixer at 2000 rpm for 5 min. After filtering off the glass beads, the respective composition was coated onto a high-gloss rolled aluminium panel and crosslinked to form a film having a dry film thickness of approximately 50 μm . On the substrate there is now a coating, the coating surface of which should have an antimicrobial action, and the reference thereof without expected antimicrobial action. Comparative example CE does not contain any phosphors.

15

20

20

Table 1: Formulations of the curable compositions for the transfer method

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

30

3.2.1 Transfer method

Testing was effected on *Bacillus subtilis*, which is used for biosimetric testing of UV systems in DVGW (German Technical and Scientific Association for Gas and Water)

25

40

50

202000224 Foreign Countries

25

Arbeitsblatt W 294 "UV-Geräte zur Desinfektion in der Wasserversorgung" [Standard W 294 "UV Instruments for Disinfection in Water Supply"]. Being a Gram-positive spore-forming bacterium, it is particularly insensitive to UV radiation and hence of good suitability as a worst case for testing of the antimicrobial action of UV radiation.

5 The test organism used was *Bacillus subtilis* subsp. *spizizenii* (DSM 347, ATCC 6633). 1 ml of a *B. subtilis* suspension with a final concentration of 10^7 cells/ml was distributed homogeneously over a sterile CASO agar plate in order to assure confluent coverage of the nutrient agar. The bacteria suspension applied was equilibrated on the nutrient agar at room temperature ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) for 300 ± 30 s. The bacteria suspensions were produced by dilutions of pre-cultures of the respective bacterial strain. Dilution was effected in sterile deionized water. The pre-cultures of the test organisms were produced in sterilized CASO broth. The pre-culture of *B. subtilis* was incubated at 30°C with constant agitation in an agitated waterbath for 16 ± 1 h. The cell titre of the pre-cultures was determined by microscopy with a haemocytometer (Thoma counting chamber).

10

15 The aim of the transfer method is to simulate the antimicrobial action of the coating surface under close-to-real conditions on a dry inanimate surface. For this purpose, the coatings obtained as described above were cut to a size of 2.5 cm x 4 cm and pressed onto a nutrient agar plate confluent with *B. subtilis* with a defined weight of 90 ± 1 g for 60 ± 5 s. This step transferred the bacteria in semi-dry form to the surface of the coating. Subsequently, the substrates were placed into an empty petri dish with the coated and inoculated side upwards and incubated under illumination at room temperature for 0 h, 1 h, 2 h, 3 h, 5 h.

20

25 For testing of the antimicrobial action through the up-conversion effect, the substrates with the coated and inoculated side were additionally also incubated in the dark at room temperature for 0 h, 1 h, 2 h, 3 h, 5 h.

30

30 All samples and the reference without UV up-converter particles were tested in triplicate and with and without illumination over the incubation time.

The antimicrobial effect after the appropriate incubation time is detected via the determination of culturability by a contact test (Figure 1 of EP 21157055.1).

35 For the testing of the culturability of *B. subtilis*, the substrates, after the incubation time of 0 h, 1 h, 2 h, 3 h, 5 h, were pressed with the coated and inoculated side against a sterile

40

202000224 Foreign Countries

26

nutrient agar plate with a defined weight of 90 ± 1 g for 60 ± 5 s. The nutrient agar was then incubated under static conditions at 30°C for 24 ± 1 h. The bacterial colonies formed were qualitatively assessed visually.

5 3.2.2 Results of the transfer method

Any growth-inhibiting effect on the bacteria can be checked in the transfer method by a decrease in the culturability of *B. subtilis*.

10

The phosphors according to the invention of Examples 2 and 4 bring about a significant reduction in the culturability of *B. subtilis* in the curable compositions C2-1, C2-2, C4-1 and C4-2 according to the invention compared to CE and the samples incubated in the dark (Table 1). The culturability of the adherent bacteria on the coating surface of the comparative samples of the curable composition CE showed significant growth inhibition with increasing incubation period. This reduction was measurable under constant illumination even after incubation for 1 h. The drop in culturability increases until the incubation time of 5 h under constant illumination. The compositions incubated in the dark did not show any reduction in culturability over the incubation period of 5 h.

10

15

20

By virtue of the unchanged number of culturable bacteria over the period of 5 h on the sample surfaces incubated in the dark, it is possible to show that the antimicrobial effect of the phosphor exists only in the illuminated state.

20

The curable composition CE without the addition of up-converter particles did not show a growth-inhibiting action on *B. subtilis* either in the illuminated or in the darkened state (Table 1).

25

The polymeric matrices additionally did not show any genuine contamination. This was checked by a contact test of sample pieces without prior transfer of bacteria thereto.

30

It can consequently be determined that the fluxed phosphors exhibit an antimicrobial efficacy in the coating according to the invention produced from the curable composition according to the invention.

30

Table 2: Antimicrobial efficacy of the curable compositions

Composition	Antimicrobial effect	
	Illuminated	Darkened

40

50

202000224 Foreign Countries

27

CE	No	No
C2-1	Yes	No
C2-2	Yes	No
C4-1	Yes	No
C4-2	Yes	No

10

20

30

40

50

202000224 Foreign Countries

28

Claims

1. Curable composition for the production of coatings having an antimicrobial property,
 5 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)
- 10
- $$A_{1-x-y-z}B^*B_2SiO_4:Ln^1_xLn^2_z \quad \text{I}$$
- with
- x = 0.0001 – 0.0500;
- 15 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;
- 20 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);
- Ln² being selected from gadolinium (Gd),
- wherein the phosphor has been prepared using at least one halogen-containing flux.
- 25 2. Composition according to Claim 1, characterized in that the flux used is at least one substance from the group of the ammonium halides, alkali metal halides, alkaline earth metal halides and lanthanoid halides.
- 30 3. Composition according to either of the preceding claims, characterized in that the halides are fluorides, bromides or chlorides.
4. Composition according to any of the preceding claims, characterized in that the alkali metals are sodium or lithium.
- 35 5. Composition according to any of the preceding claims, characterized in that the lanthanoid is praseodymium.

40

50

202000224 Foreign Countries

29

6. Composition according to any of the preceding claims, characterized in that the alkaline earth metal is calcium.
- 5 7. Composition according to any of the preceding claims, characterized in that the phosphor has been doped with praseodymium. 10
8. Composition according to any of the preceding claims, characterized in that the phosphor has been doped with praseodymium and co-doped with gadolinium.
- 10 9. Composition according to any of the preceding claims, characterized in that the phosphor is a crystalline silicate or consists 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 silicate has been doped with praseodymium and optionally co-doped with gadolinium.
- 15 10. Composition according to any of the preceding claims, characterized in that the phosphor is at least partially crystalline. 20
- 20 11. Composition according to any of the preceding claims, characterized in that the phosphor is selected from compounds of the general formula (Ia)
- $$A_{1-x-y-z}B^*yB_2SiO_4:Pr_xGd_z \quad Ia$$
- 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 B is not the same as B*, and preferably B and B* are not the same; 30
x = 0.0001 – 0.0500;
30 z = 0.0000 or z = 0.0001 to 0.3000 with the proviso that: y = x + z.
12. Composition according to any of the preceding claims, characterized in that the phosphor is selected from compounds of the general formula (II)
- $$(Ca_{1-a}Sr_a)_{1-2b}Ln_bNa_bLi_2SiO_4 \quad II$$
- 35 where:

40

50

202000224 Foreign Countries

30

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.

5

13. Composition according to any of the preceding claims, characterized in that the phosphor is selected from compounds of the general formula (IIa)

10



10

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

14. Composition according to any of the preceding claims, characterized in that the phosphor is $\text{Ca}_{0.98}\text{Pr}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{Li}_2\text{SiO}_4$ or $\text{Ca}_{0.94}\text{Pr}_{0.03}\text{Na}_{0.03}\text{Li}_2\text{SiO}_4$.

15

15. Composition according to any of the preceding claims, characterized in that the phosphor includes a halogen, corresponding to the halide of the flux.

20

16. Composition according to any of the preceding claims, characterized in that the phosphor which, on irradiation with 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, emits 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, where the intensity of the emission maximum of the electromagnetic radiation having higher energy and shorter wavelength is 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).

25

30

17. Composition according to any of the preceding claims, 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.

30

18. Composition according to any of the preceding claims, characterized in that the film-forming polymer contains functional groups, preferably acidic hydrogens, that are reactive with an isocyanate-containing curing agent or with a catalyst.

35

40

50

202000224 Foreign Countries

31

19. Composition according to any of the preceding claims, characterized in that the film-forming polymer is selected from the group of the hydroxy-functional acrylate polymers, hydroxy-functional polyester polymers, and/or hydroxy-functional polyether polymers, hydroxy-functional cellulose derivatives, amino-functional aspartic polymers or polyester polymers, which reacts with an isocyanate-containing curing agent. 10
20. Composition according to any of the preceding claims, characterized in that the film-forming polymer has low resonance.
- 10 21. Composition according to any of the preceding claims, characterized in that the transmittance of the film-forming polymer is at least 75%, preferably at least 80% and particularly preferably at least 85%, by means of a twin-beam UV/VIS spectrometer.
- 15 22. Composition according to any of the preceding claims, characterized in that transmittance is at least 70%, preferably at least 75% and particularly preferably at least 80%, by means of a twin-beam UV/VIS spectrometer. 20
23. Composition according to any of the preceding claims, characterized in that the phosphor has an average particle size of $d_{50} = 0.1 - 50 \mu\text{m}$, preferably $d_{50} = 0.1 - 25 \mu\text{m}$, particularly preferably $d_{50} = 0.1 \mu\text{m} - 5 \mu\text{m}$, measured to ISO 13320:2020 and USP 429. 20
24. Composition according to any of the preceding claims, characterized in that the additives are selected from the group of the dispersants, rheology aids, levelling agents, wetting agents, defoamers and UV stabilizers. 25
25. Composition according to any of the preceding claims, characterized in that the curing agent is selected from the group of the aliphatic and cycloaliphatic isocyanates. 30
- 30 26. Composition according to any of the preceding claims, characterized in that coatings produced therefrom have antimicrobial action against bacteria, yeasts, moulds, algae, parasites and viruses.
- 35 27. Composition according to any of the preceding claims, characterized in that coatings produced therefrom have antimicrobial action against

40

50

202000224 Foreign Countries

32

- 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;
- 5 - 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); 10
- 10 - 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.
- 15
- 28. Use of the composition according to any of the preceding claims for the production of dispersions, millbases, adhesives, trowelling compounds, renders, paints, coatings or printing inks, inkjets, grinding resins or pigment concentrates. 20
- 20 29. Use of the composition according to any of Claims 1 to 27 for the production of coatings having an antimicrobial property.
- 30. Use of the composition according to any of Claims 1 to 27 for coating of substrates in hygiene facilities and hospitals and in the food and drink industry.
- 25
- 31. Process for forming an antimicrobial coating on a substrate, comprising the application of a curable film-forming composition to the substrate, comprising: 30
 - (a) at least one film-forming polymer containing functional groups which are reactive with an isocyanate-containing curing agent, optionally catalysed by a catalyst,
 - 30 (b) at least one phosphor of the formula (II) and
 - (c) a curing agent containing isocyanate-functional groups.
- 32. Process according to Claim 31, wherein the substrate comprises metal, mineral substrates, cellulosic substrates, wood and hybrids thereof, dimensionally stable plastics and/or thermosets. 35

40

50

202000224 Foreign Countries

33

33. Process according to either of Claims 31-32, wherein a primer composition is applied to the substrate prior to the application of the curable film-forming composition.

34. Article, characterized in that it has been coated at least partly, preferably fully, with the curable composition according to any of Claims 1 to 27.

5

10

20

30

40

50

202000224 Foreign Countries

34

Abstract

- 5 The invention relates to a curable composition for the production of coatings having an antimicrobial property, comprising 10
- at least one film-forming polymer,
 - optionally at least one additive,
 - optionally at least one curing agent,
- 10 - at least one up-conversion phosphor of the general formula (I)



with

- 15 $x = 0.0001 - 0.0500$; 20
- $z = 0.0000$ 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
- 20 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);
- Ln² being selected from gadolinium (Gd),
- wherein the phosphor has been prepared using at least one halogen-containing flux.

25 30

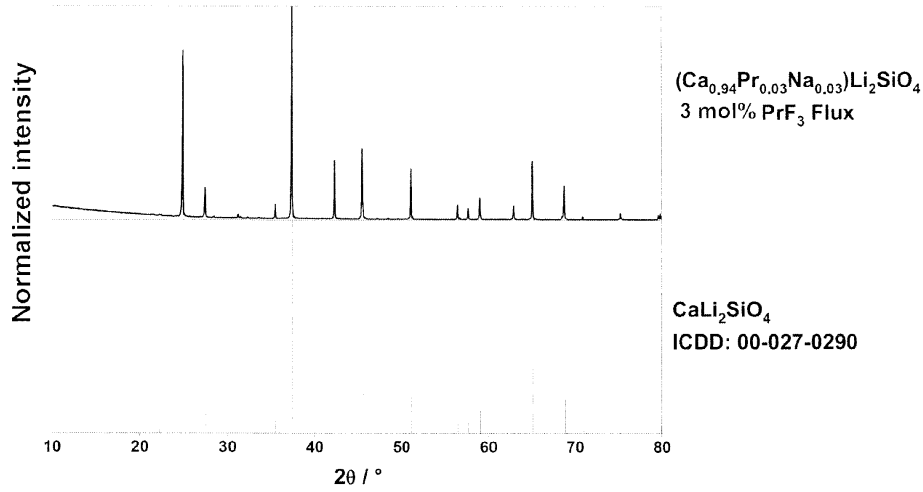
40

50

202000224 Foreign Countries

1/7

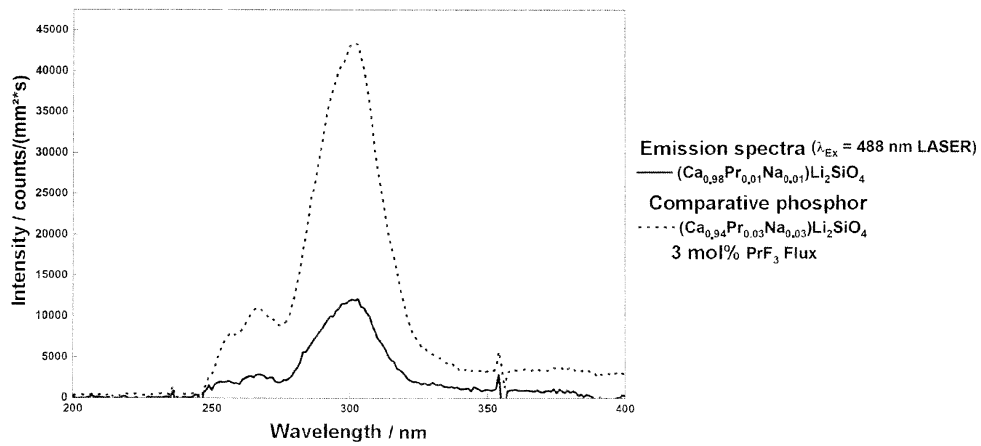
Fig.1.1



10

20

Fig. 1.2



30

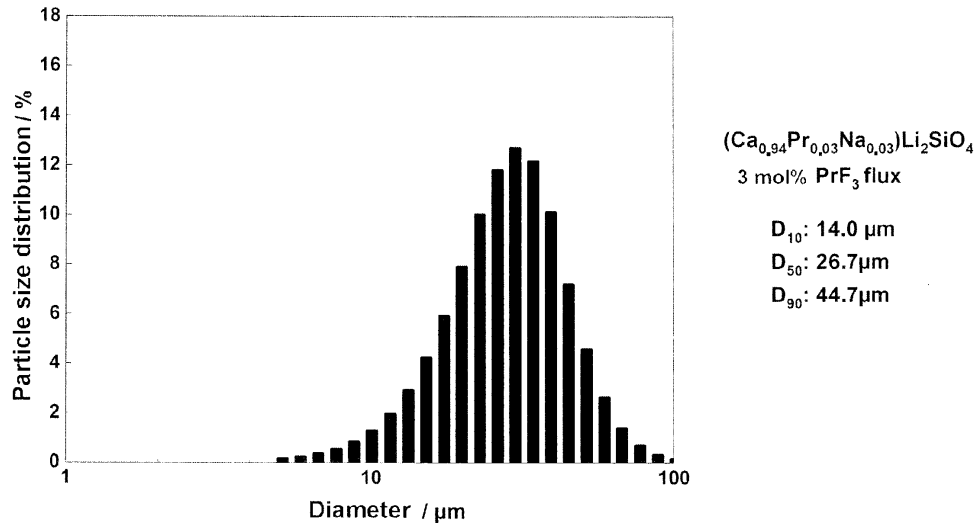
40

50

202000224 Foreign Countries

2/7

Fig. 1.3



10

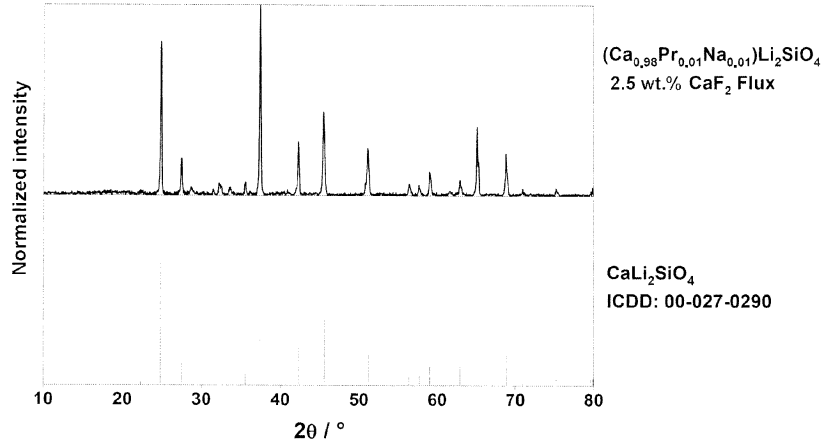
20

30

40

50

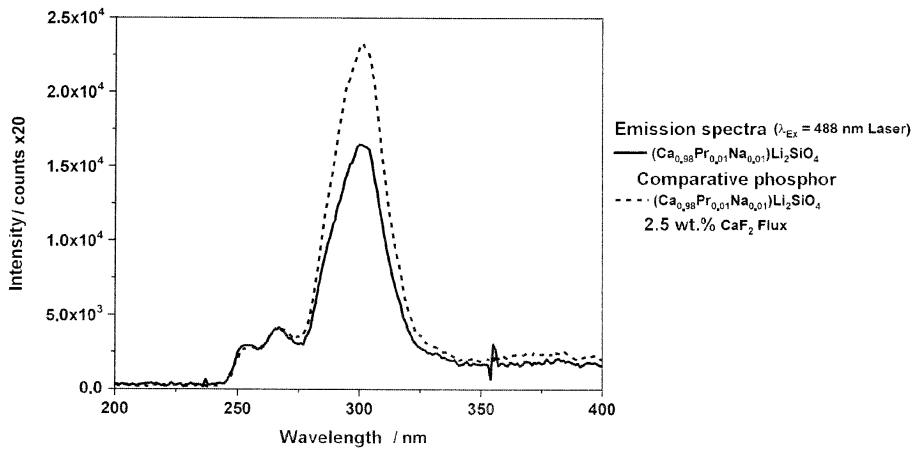
Fig. 2.1



10

20

Fig. 2.2



30

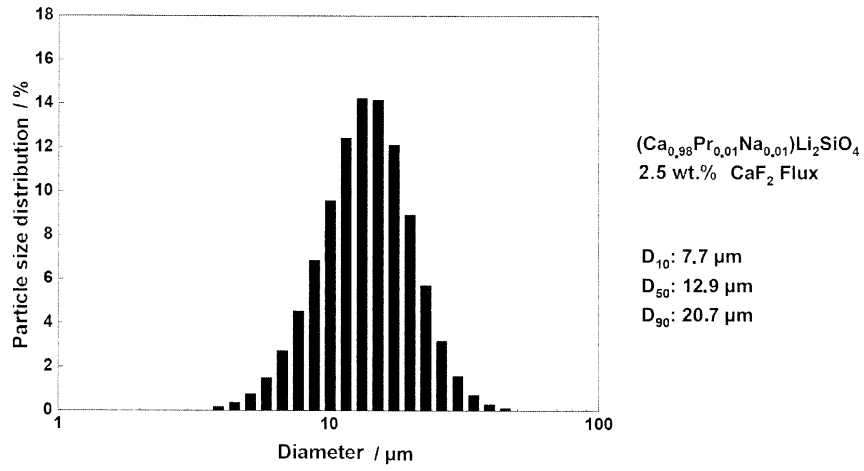
40

50

202000224 Foreign Countries

4/7

Fig. 2.3



10

20

30

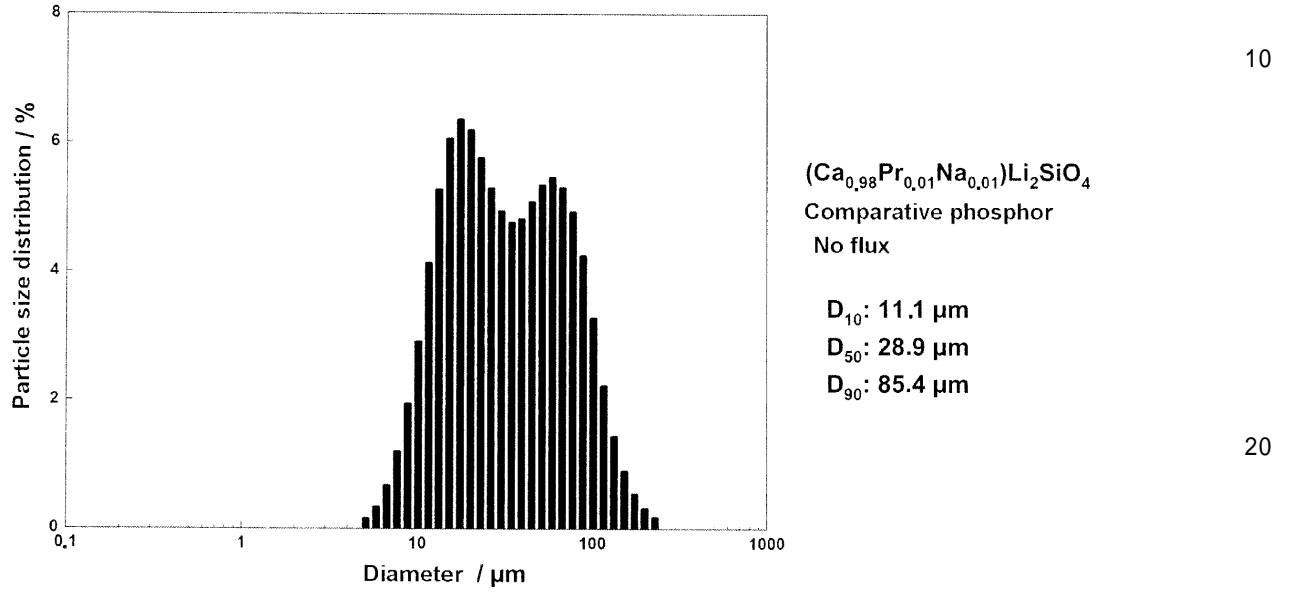
40

50

202000224 Foreign Countries

5/7

Fig. 2.4



10

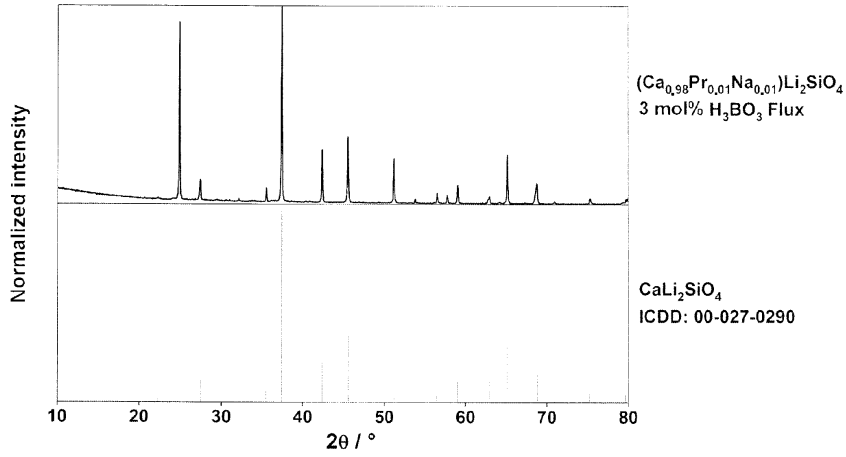
20

30

40

50

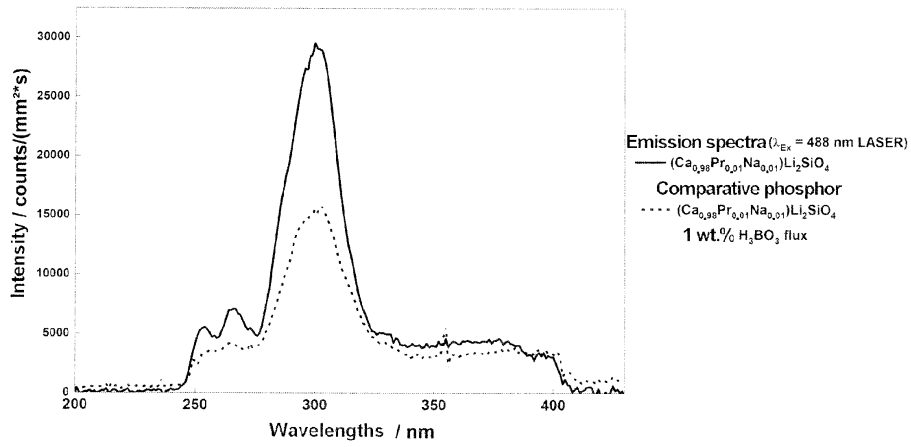
Fig. 3.1



10

20

Fig. 3.2

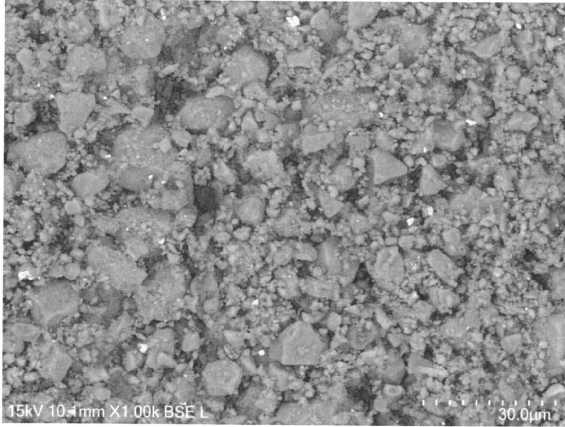


30

40

50

Fig. 4.1

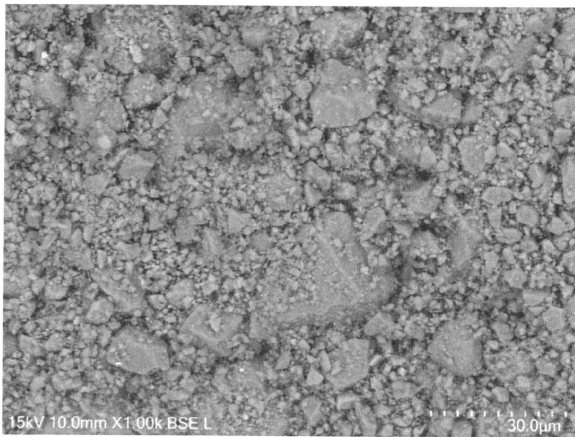


10

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

20

Fig. 4.2



30

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

40

50

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)
<i>C 0 9 D</i>	<i>7/61 (2018.01)</i>		<i>C 0 9 D</i>	<i>7/61</i>
<i>A 6 1 L</i>	<i>9/01 (2006.01)</i>		<i>A 6 1 L</i>	<i>9/01</i>
				<i>B</i>
	ゲルゼンホルツ 2 B			
(72)発明者	ザビーネ クルーゼンバウム			
	ドイツ連邦共和国 4 5 1 3 4	エッセン	ボールミュレンタール	1 1
(72)発明者	ベーベル ウォルフ			
	ドイツ連邦共和国 4 7 4 4 1	メールス	パルシツクシュトラーセ	2 9
(72)発明者	トーマス ユステル			
	ドイツ連邦共和国 5 8 4 5 5	ヴィッテン	アウフ デム カンプ	7 c
(72)発明者	シュテファン フィッシャー			
	ドイツ連邦共和国 5 9 4 9 4	ゾースト	デーフェンターヴェーク	2 1
(72)発明者	フランチスカ シュレーダー			
	ドイツ連邦共和国 4 8 5 6 5	シュタインフルト	オットホルツパー	シュトラーセ 1 7
(72)発明者	スベン レーツ			
	ドイツ連邦共和国 4 8 5 9 9	グローナウ	シュピンネライシュトラーセ	1 9
(72)発明者	ミヒャエル フート			
	ドイツ連邦共和国 6 3 4 7 7	マインタール	シュトゥンプフグラーベンシュトラーセ	9
F ターム (参考)	4C180	AA07	CC01	CC17
	EA23X	EA24X	EA28X	EA44X
	EA56Y	4H011	AA02	BB20
	DA08	4J038	HA082	HA436
	PB01	PB04	PC02	PC03
	PC06	PC08	PC10	