

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-525801

(P2017-525801A)

(43) 公表日 平成29年9月7日 (2017.9.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/08 (2006.01)	C09K 11/08 G	2B029
C09K 11/64 (2006.01)	C09K 11/64 CPM	4H001
C09K 11/70 (2006.01)	C09K 11/64 CQA	4J002
C09K 11/59 (2006.01)	C09K 11/70 CPW	5F151
C09K 11/78 (2006.01)	C09K 11/59 CPX	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-503584 (P2017-503584)	(71) 出願人	508079739
(86) (22) 出願日	平成27年8月3日 (2015.8.3)		ローディア オペレーションズ
(85) 翻訳文提出日	平成29年1月20日 (2017.1.20)		フランス国 エフー75009 パリ,
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/067855		リュ ドゥ クリシー 25
(87) 国際公開番号	W02016/020337	(74) 代理人	110002077
(87) 国際公開日	平成28年2月11日 (2016.2.11)		園田・小林特許業務法人
(31) 優先権主張番号	14306234.7	(72) 発明者	ビュイセツト, ヴァレリー
(32) 優先日	平成26年8月4日 (2014.8.4)		フランス国 エフー75015 パリ,
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		リュ ドゥ ジャヴェル 88
(31) 優先権主張番号	15305178.4	(72) 発明者	オーリスセルギュス, フランク
(32) 優先日	平成27年2月6日 (2015.2.6)		フランス国 エフー95100 アルジ
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ヤントゥイユ, ブールヴァード デュ
			ジェネラル ルクレール 17, レジデ
			ンス プルターニュ 4
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改質リン光体およびその組成物

(57) 【要約】

リン光体粒子および少なくとも1種の両親媒性物質を含む改質リン光体が記載される。
改質リン光体および少なくとも1種のポリマーを含む組成物も記載される。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リン光体粒子およびその上にコーティングされた少なくとも 1 種の両親媒性物質を含む改質リン光体であって、希土類、亜鉛およびマンガンからなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を含むリン光体の中で選択され、かつ $350\text{ nm} \sim 440\text{ nm}$ に含まれる励起波長に少なくともわたり 40% 以上の外部量子収率； 440 nm 超の波長で 15% 以下の吸収；および $440\text{ nm} \sim 900\text{ nm}$ に含まれる波長の範囲での放出スペクトルの最大値を有する改質リン光体。

【請求項 2】

リン光体の粒子をそれらの表面上の少なくとも 1 種の両親媒性物質と一緒に含む、改質リン光体。

10

【請求項 3】

前記改質リン光体の粒子が、ポリマー中に分散性である、請求項 1 または 2 に記載の改質リン光体。

【請求項 4】

前記リン光体が、少なくとも 1 種の希土類元素および / またはマンガンでドーブされたアルミン酸塩、ユーロピウムドーブリン酸塩またはハロリン酸塩、ユーロピウム - および / またはマンガンドーブケイ酸塩、セリウムドーブ希土類ホウ酸塩またはケイ酸塩、希土類オキシ硫黄、希土類バナジウム酸塩、マンガン、亜鉛、銀および / または銅でドーブされた亜鉛化合物からなる群から選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の改質リン光体。

20

【請求項 5】

前記リン光体が、

・式 (I a) または式 (I b) : $A^1 Mg Al_{10} O_{17} : Eu^{2+}$ (I a) または $A^1 Mg Al_{10} O_{17} : Eu^{2+}, Mn^{2+}$ (I b)

(式中、 A^1 は、単独または組み合わせで Ba、Sr、または Ca の少なくとも 1 種を表す) の；

・式 (II) または式 (II a) もしくは式 (II b) : $a (M_{1-d} M^1_d O) \cdot b (Mg_{1-e} M^2_e O) \cdot c (Al_2 O_3)$ (II) ;

$a (M_{1-d} Eu_d O) \cdot b (Mg_{1-e} Mn_e O) \cdot c (Al_2 O_3)$ (II a) ;

$a (Ba_{1-d} M^1_d O) \cdot b (Mg_{1-e} M^2_e O) \cdot c (Al_2 O_3)$ (II b)

(式中、

・ M は、Ba、Sr および Ca から選択される少なくとも 1 種の元素であり；

・ M^1 は、希土類、好ましくは Gd、Tb、Y、Yb、Eu、Nd または Dy の少なくとも 1 種、より好ましくは、Eu を示し；

・ M^2 は、Zn、Mn または Co の少なくとも 1 種、好ましくは Mn を表し；a、b、c、d および e は、以下の関係： $0.25 \leq a \leq 2.00$; $0 \leq b \leq 2.00$; $3.00 \leq c \leq 9.00$; $0 \leq d \leq 0.4$ および $0 \leq e \leq 0.6$

を満たす)

の；

・式 $Ba Mg Al_{10} O_{17}$; $Ba_{0.9} Eu_{0.1} Mg Al_{10} O_{17}$; $Ba_{0.9} Eu_{0.1} Mg_{0.6} Mn_{0.4} Al_{10} O_{17}$; $Ba_{0.9} Eu_{0.1} Mg_{0.8} Mn_{0.2} Al_{10} O_{17}$; $Ba_{0.9} Eu_{0.1} Mg_{0.95} Mn_{0.05} Al_{10} O_{17}$; $Ba Mg Al_{14} O_{23}$; $Ba_{0.9} Eu_{0.1} Mg Al_{14} O_{23}$; $Ba_{0.8} Eu_{0.2} Mg_{1.93} Mn_{0.07} Al_{16} O_{27}$ の 1 つに相当する、アルミン酸塩から選択される、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の改質リン光体。

40

【請求項 6】

前記粒子が、少なくとも $0.10\text{ }\mu\text{m}$ かつ最大でも $1.00\text{ }\mu\text{m}$ の平均直径 d_{50} を有する、粒子の形態の請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の改質リン光体。

【請求項 7】

50

前記少なくとも１種の両親媒性物質が、官能基を任意選択で有し、１０～５０個の炭素原子を有する直鎖または分岐の脂肪族または芳香族酸、ならびにそれらの塩および誘導体からなる群から選択される、請求項１～６のいずれか一項に記載の改質リン光体。

【請求項８】

前記両親媒性物質が、１０～４０個の炭素原子を有する直鎖または分岐の脂肪族カルボン酸およびそれらの塩からなる群から選択される、請求項１～７のいずれか一項に記載の改質リン光体。

【請求項９】

前記両親媒性物質が、ステアリン酸またはイソステアリン酸、およびそれらの異性体、ならびにそれらの塩である、請求項１～８のいずれか一項に記載の改質リン光体。

10

【請求項１０】

前記少なくとも１種の両親媒性物質が、前記リン光体粒子の全重量に対して少なくとも０．１重量％かつ最大でも１０．０重量％である、請求項１～９のいずれか一項に記載の改質リン光体。

【請求項１１】

液体媒体中でリン光体粒子の組成物を提供する工程と；少なくとも１種の両親媒性物質を前記組成物に添加する工程と；前記液体媒体を除去する工程とを含む、請求項１～１０のいずれか一項に記載の改質リン光体の調製のための方法。

【請求項１２】

請求項１～１０のいずれか一項に記載の前記改質リン光体および少なくとも１種のポリマーを含む、組成物。

20

【請求項１３】

前記改質リン光体の粒子が、ポリマー中に分散されている、請求項１２に記載の組成物。

【請求項１４】

前記ポリマーが、アルファ－オレフィンホモ－およびコポリマー、重縮合ポリマー、例えば、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ならびにハロゲン化ポリマー、例えば、塩素化およびフッ素化ポリマーからなる群から選択される、請求項１２または１３に記載の組成物。

【請求項１５】

前記ポリマーが、エチレンと少なくとも１種のカルボン酸ビニルエステルとの共重合単位を含む、より特にはエチレンと酢酸ビニルとのみの共重合単位を含むコポリマーである、請求項１２または１３に記載の組成物。

30

【請求項１６】

前記コポリマーが架橋されている、請求項１５に記載の組成物。

【請求項１７】

前記改質リン光体が、前記組成物の全重量に対して少なくとも０．０５重量％である、請求項１２～１６のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項１８】

請求項１２～１７のいずれか一項に記載の組成物（Ｃ）であって、

40

- 前記リン光体が、請求項４または５に記載のアルミン酸塩であり；
 - 前記少なくとも１種の両親媒性物質が、ステアリン酸またはイソステアリン酸、およびそれらの異性体、ならびにそれらの塩であり；
 - 前記ポリマーが、請求項１５または１６に記載されたとおりのエチレンと少なくとも１種のカルボン酸ビニルエステルとの共重合単位を含むコポリマーである、
- 請求項１２～１７のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項１９】

請求項１２～１８のいずれか一項に記載の組成物を含む、フィルム。

【請求項２０】

３５％未満、好ましくは３０％未満の５２４nmでのヘイズを示し、前記ヘイズは、以

50

下の関係：ヘイズ_{524nm} = 全透過率(%)_{524nm} / 拡散透過率_{524nm} に従って決定され、前記全透過率および拡散透過率は、1 nmのステップで450 ~ 800 nmの範囲にわたってUV - VIS分光計で記録される、450 nmの厚さを有する請求項19に記載のフィルム。

【請求項21】

80%超、好ましくは90%超の範囲450 ~ 800 nmでの全透過率を示し、前記全透過率は、1 nmのステップで450 ~ 800 nmの範囲にわたってUV - VIS分光計で記録される、450 nmの厚さを有する請求項19または20に記載のフィルム。

【請求項22】

請求項12 ~ 18のいずれか一項に記載の組成物または請求項19 ~ 21のいずれか一項に記載のフィルムを含む、光起電力デバイス。

10

【請求項23】

請求項12 ~ 18のいずれか一項に記載の組成物または請求項19 ~ 21のいずれか一項に記載のフィルムを含む、温室。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、それぞれ、2014年8月4度を改善するために少なくとも1種のシランカップリング剤を含むこともできる。日および2015年2月6日に出版された、欧州特許出願第14306234.7号および同第15305178.4号の優先権を主張し、それらの内容は、すべての目的のために参照により本明細書に全体的に組み込まれる。用語または表現の明確さに影響を与える本出願と欧州出願との間の何らかの矛盾がある場合、それは本出願のみに言及されるべきである。

20

【0002】

本発明は、改質表面を有する無機リン光体、それらの製造、ならびにポリマー組成物および物品におけるそれらの使用に関する。

【0003】

技術的問題

以後「リン光体」と称される、無機リン光体は、長年知られてきた。周知の無機リン光体の中で、混合元素、例えば、希土類元素のリン酸塩およびアルミン酸塩を挙げることができる。

30

【0004】

ルミネセンスおよびエレクトロニクス分野は、例えば、ディスプレイ、照明またはマーキングの新技术のためのプラズマシステム（ディスプレイおよびランプ）の開発において現在著しい発展を経験している。したがって、それらのルミネセンス特性は別として、リン光体は、必要な用途でのそれらの使用を容易にする特定の形態学または粒子サイズ特性を有することがますます必要とされている。

【0005】

より正確には、薄く、透明で、かつルミネセントのフィルムの形態の材料を得ることができる種の用途で望ましい。このためには、リン光体ルミネセント特性を喪失することなしにポリマー中に分散されたリン光体を有することが都合がよい。ソーラーパネルのみならず温室も、これらのタイプの用途のまさに2つの非限定的な例である。

40

【0006】

今や、リン光体の広範囲の表面をそれらの光学特性を低下させることなく改質し、それによって、ポリマーマトリックス中のそれらの分散性を改善することが可能であることがわかった。

【0007】

定義

本発明の目的のために、表現「希土類元素」は、イットリウム、および57 ~ 71（両

50

端を含む)の原子番号を有する周期律表の元素からなる群の元素を特定する。

【0008】

所定の励起波長 λ_{exc} の外部量子収率(EQ)は、400~900nmの放出範囲にわたるリン光体の光子放出の積分と、同じ放出範囲にわたる基準のリン光体の光子放出の積分との間の、パーセントとして表される比率として計算され、両リン光体は、同じ励起波長 λ_{exc} で励起される。光子放出の測定は、Jobin-Yvon型の蛍光分光計を使用してリン光体の乾燥懸濁液に対して行われてもよい。

【0009】

基準(EQ=100%)のリン光体は、国際公開第2004/106263号パンフレットの実施例1に記載された手順に従って得られるリン光体である。使用された原料は、
 ゲル100g当たり0.157モルのAlを含有するベーマイトゾル(比表面積265m²/g)、99.5%の硝酸バリウム、99%の硝酸マグネシウム、および2.102モル/lのEuを含有する硝酸ユーロピウム溶液(d=1.5621g/モル)であり、200mlのベーマイトゾル(すなわち、0.3モルのAl)が作製される。さらに、塩溶液(150ml)は、7.0565gのBa(NO₃)₂；7.9260gのMg(NO₃)₂および2.2294gのEu(NO₃)₃溶液を含有した。最終的な容量は、水で405mlに補われる(すなわち、2%のAl)。ゾルを塩溶液と混合後、最終pHは3.5である。得られた混合物は、145℃の出口温度のAPV(登録商標)スプレー乾燥機でスプレー乾燥される。乾燥された粉末は、空气中900℃で2時間焼成される。このようにして得られた粉末は、白色である。生成物は、式Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl₁₀O₁₇のものであり、基準リン光体の前駆体である。前駆体は、1重量%(重量による)のMgF₂と混合される(1部のMgF₂および99部の前駆体)。このようにして得られた混合物は、Ar-H₂(5体積%)雰囲気下1550℃で4時間焼成される。次いで、焼成された生成物は、攪拌しながら希硝酸中60℃で2時間洗浄され、濾過され、オーブン中100℃で12時間乾燥される。得られたリン光体は、基準リン光体である。

【0010】

平均粒子直径d₅₀は、超音波処理および分散剤なしのリン光体の希釈懸濁液(水溶液または溶媒)に対して行われるレーザ粒子サイズアナライザ(体積分布)を使用してレーザ回折技術によって決定して、粒子の少なくとも50%の直径と定義される。したがって平均粒子直径d₅₀は、この直径の上半分と下半分とで体積の分布を分けるサイズである。
 水溶液(例えば、水)または溶媒は、粒子が沈降せず、懸濁液中に残存するように選択される。水溶液または溶媒はまた、粒子が溶解せず、そのままであるように選択される。この技術は、例えば、d₅₀、d₈₄およびd₁₆のようなパラメータがそれから得られる、体積の分布を得ることを可能にする。

【0011】

用語「分布指数」は、比率：

$$\sigma/m = (d_{84} - d_{16}) / 2d_{50}$$

(ここで、

- d₈₄は、粒子の84%が、d₈₄未満の直径を有する粒子の直径であり(レーザ回折技術により決定して)；
- d₁₆は、粒子の16%が、d₁₆未満の直径を有する粒子の直径であり(レーザ回折技術により決定して)；
- d₅₀は、粒子の平均直径である)

を意味するものと理解される。

【0012】

用語「吸収」は、Perkin Elmer Lambda 900型のUV-可視(UV-VIS)分光計で拡散反射により測定された、250nm~500nmに含まれる波長の範囲にわたって吸収される光のパーセントを指すために使用される。

【0013】

吸収は、拡散反射スペクトルから得られる。このようなスペクトルは、キセノンランプ

および同期して働くことができる２つの単色光分光器（１つは励起波長用であり、１つは放出波長用である）を備えた Jobin Yvon HORIBA fluoromax-3 分光計を使用して記録することができる。BaSO₄ の第１の反射スペクトルは、250 nm ~ 500 nm で記録される。BaSO₄ スペクトルは、100 % の光反射に相当する（「白色」と称される）。黒色炭素の第２の反射スペクトルは、250 nm ~ 500 nm で記録される。黒色炭素のスペクトルは、0 % の光反射に相当する（「黒色」と称される）。試料の反射スペクトルは、250 nm ~ 500 nm で記録される。各波長について、以下の関係が計算される： $A = (R_{\text{白色}} - R_{\text{試料}}) / (R_{\text{白色}} - R_{\text{黒色}})$ （これは、各波長での吸収スペクトルに相当する）。

【図面の簡単な説明】

10

【0014】

【図１】図１は、実施例１の改質リン光体MP１の吸収スペクトルに対応する図である。

【図２】図２は、実施例１の改質リン光体MP１の放出スペクトルに対応する図である。

【図３】図３は、エチレン／酢酸ビニルおよび基準リン光体P１（非改質）を含む組成物の電子顕微鏡（倍率5000）による観察に対応する図である。

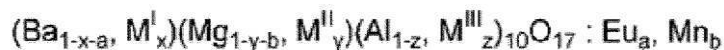
【図４】図４は、エチレン／酢酸ビニルおよび改質リン光体MP１を含む組成物の電子顕微鏡（倍率5000）による観察に対応する図である。

【0015】

背景技術

国際公開第2012/032880号パンフレットには、式：

20



の無機蛍光物質を含む波長変換樹脂が記載されている。

【0016】

粒子サイズは、特に限定されず、好ましくは1 ~ 1000 nmの間であることが開示されている。樹脂のモノマーは、付加重合モノマー、より特定的にはエチレン性不飽和結合を含むビニル化合物であり得る。国際公開第2012/032880号パンフレットには、無機蛍光物質が、親水性構造単位および疎水性構造単位を有するビニル系ポリマー分散剤でコーティングされ得ることが開示されている。

30

【0017】

CN102911612号明細書には、蛍光EVA（エチレン酢酸ビニル）接着フィルムが開示されている。蛍光EVA接着フィルムの処方は、その酢酸ビニル含有量が26 ~ 35重量%であるEVA、および重合性蛍光モノマー（ここで、重合性蛍光モノマーは、Eu、Y、Sm、Ce、Tb、Dy、Gd、LaおよびScのアクリル酸塩もしくはメタクリル酸塩のいずれか１種または少なくとも２種、またはアクリル酸塩およびメタクリル酸塩の有機金属キレートにより形成される混合物である）を含む。蛍光EVA接着フィルムの処方は、添加剤成分、すなわち、酸化物架橋剤、補助架橋剤、ヒンダードアミン光安定剤、補助酸化防止剤、粘着剤、可塑剤および制酸剤をさらに含むことができ；蛍光EVA接着フィルムによれば、成分のパッケージ効率を明らかに改善することができるのみならず、光起電力成分に対する紫外線の老化作用も大きく低減することができ、したがって、蛍光EVA接着フィルムは、様々な光起電力成分のパッケージに広く使用することができる。

40

【0018】

国際公開第2013/171272号パンフレットには、光起電力モジュールのための多層封止材フィルムが記載されている。それは、ルミネセンスダウンシフティング剤を含むポリマー封止材層を開示している。有機または無機ルミネセンスダウンシフティング剤、特に75 nm未満の平均サイズを有する量子ドットが開示されている。

【0019】

米国特許出願公開第2013/0075692号明細書には、「量子ドット」またはE

50

V A、P E T、P E、P P、P C、P S、P V D Fなどであってもよいポリマー中に分散されたナノ結晶型粒子をベースとする発光層が記載されている。量子ドットは、サイズが光の放出があるために臨界的である粒子である。粒子のサイズは、一般に2 nm ~ 10 nmまで変わる（米国特許出願公開第2013/0075692号明細書の[0006]において：2 ~ 50 nm）。本発明による複合材料は、量子ドット型の粒子を含まない。

【0020】

国際公開第2009/115435号パンフレットには、ルミネセントデバイスに、または半透明インク中のマーカーとして使用され得るアルミン酸バリウムマグネシウムのサブミクロン粒子が記載されている。この粒子は、P C、P M M Aまたはシリコンなどのポリマーマトリックス中に組み込まれてもよい。したがって、その出願には、本出願のものと同じポリマーは記載されていない。粒子の重量分率は、20% ~ 99%、すなわち、本発明で想定されるものより大きい比率であってもよい。ポリマー中に分散された粒子を含む層の厚さは、30 nm ~ 10 μmである。さらに、光起電力用途はまったく言及されていない。

10

【0021】

仏国特許第2993409号明細書には、第1の吸収波長で光エネルギーを吸収し、第1の波長よりも大きい第2の波長でエネルギーを再放出する複数の光学活性成分を含有する透明マトリックスが記載されている。透明マトリックスは、P M M A、P V C、シリコン、E V AまたはP V D Fから作られていてもよい。

20

【0022】

米国特許第4,257,676号明細書には、ポリケイ酸塩またはポリリン酸塩をベースとする非晶質媒体中に分散された、基底および励起状態で異なる値を有する有限双極子モーメントを示す有機または無機蛍光粒子を含む、光を集めるためのデバイスが開示されている。希土類元素、亜鉛またはマンガンを含む請求項1に記載されたとおりのリン光体の開示はない。フィルムの形態で押し出すことができるポリマーの開示もない。

30

【0023】

国際公開第2008/074869号パンフレットには、その表面が溶媒中の粒子の分散性を改善するように改質されたナノ粒子が開示されている。当業者は、ポリマー中の分散への言及がないので、この文書を使用しなかったであろう。国際公開第2008/074869号パンフレットの表面処理は、処理が適用された後で粒子が両親媒性物質でコーティングされることに言及していない。同様に、すべての実施例において、溶液は、何らかのコーティングがある可能性がないように得られる。

【0024】

米国特許出願公開第2004/0166038号明細書には、コーテッドルミネセント粒子が開示されている。コーティング剤は、両親媒性物質ではない。ポリマー中の分散に関する言及はない。

【0025】

米国特許第6,875,372号明細書には、リン光体粉末が開示されている。リン光体をコーティングすることができることが開示されている。コーティング剤は、金属、非金属化合物、または、例えば、P M M A（ポリメチルメタクリレート）、ポリスチレンもしくは、流動性媒体中の粒子の分散および/もしくは懸濁を補助する界面活性剤を含めた、同様の有機化合物のような有機化合物であることができる。

40

【0026】

国際公開第2015/044261号パンフレットには、ポリマー中のリン光体が開示されているが、リン光体の粒子は、両親媒性物質によって改質されていない。

【0027】

これらの文書のいずれにも、本発明による改質リン光体は開示されていない。

【発明の概要】

【0028】

本発明の第1の目的は、リン光体粒子およびリン光体粒子の表面上に少なくとも1種の

50

両親媒性物質を含む改質リン光体である。改質リン光体の粒子は、少なくとも1種の両親媒性物質でコーティングされている。用語「コーティングされた」は、両親媒性物質がリン光体粒子の表面上にあることを意味する。

【0029】

ある実施形態によれば、改質リン光体のすべての粒子は、表面上に両親媒性物質を含む。別の実施形態によれば、改質リン光体は、表面上に両親媒性物質を有する粒子とともに表面上に両親媒性物質を有しない粒子を含む。粒子の表面上の両親媒性物質の存在は、XPS (X線光電子分光法のような分析用顕微鏡と結合された電子顕微鏡の助けによって決定することができ; XPSを使用すると、HおよびHe)を除くすべての元素を検出することが可能である。

10

【0030】

両親媒性物質

表現「両親媒性物質」は、水不溶性炭化水素鎖に結合した少なくとも1個の極性水溶性基を含む化合物を指すために本明細書で使用される。両親媒性物質の機能は、ポリマー中の改質リン光体の粒子の分散を促進することである。

【0031】

両親媒性物質は、改質リン光体の粒子がポリマー中に分散されるように選択される。「分散」は、改質リン光体の粒子が、ポリマー中に十分に分散され得ることを意味する。これは、ポリマー中で、大部分の粒子が、凝集体を形成しないことを意味する。これは、電子顕微鏡によって観察することができる(例えば、5000の倍率下)。例えば、改質リン光体MP1の粒子(両親媒性物質はステアリン酸ナトリウムである)は、図4で見られるとおりエチレン-酢酸ビニルコポリマー中に十分に分散され得ることが観察された。図3で、非改質リン光体の粒子がコポリマー中に十分分散されないこと、および粒子が凝集体を形成することを観察することができる。したがって、両親媒性物質は、ポリマーおよび改質リン光体を押出してフィルムを形成した後に、改質リン光体の粒子がフィルム中に十分分散されているかどうかを電子顕微鏡法により観察することによって、特定のリン光体および特定のポリマーについて選択することができる。

20

【0032】

好適な両親媒性物質の非限定的な例は、例えば、天然または合成にかかわらず、官能基を任意選択で有し、10~50個の炭素原子を有する直鎖または分岐の脂肪族または芳香族酸、例えば、脂肪族カルボン酸、脂肪族スルホン酸、脂肪族ホスホン酸、アルキルアールスルホン酸、およびアルキルアールホスホン酸、ならびにそれらの塩および誘導体である。

30

【0033】

少なくとも1種の両親媒性物質は、10~40個の炭素原子を有する、直鎖または分岐の脂肪族または芳香族カルボン酸、およびそれらの塩からなる群から選択することができる。好適で、非限定的な例としては、トール油、大豆油、タロー油、亜麻仁油の脂肪酸およびそれらの塩、オレイン酸、リノール酸、ステアリン酸およびその異性体、イソステアリン酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、4-ヒドロキシ-安息香酸、2-エチルヘキサン酸、ナフテン酸、ヘキサン酸が挙げられる。両親媒性物質は、脂肪酸または脂肪酸の塩の群の中で選択されてもよい。より特には、両親媒性物質は、ステアリン酸またはイソステアリン酸およびそれらの異性体であってもよい。両親媒性物質はまた、ステアリン酸またはイソステアリン酸の塩およびそれらの異性体であってもよい。それは、ステアリン酸ナトリウムもしくはマグネシウムまたはイソステアリン酸ナトリウムもしくはマグネシウムであってもよい。

40

【0034】

少なくとも1種の両親媒性物質はまた、炭化水素鎖中にエーテル結合を有するカルボン酸、例えば、式 $R-(CH_2CO)_n-COOH$ (Rは、1~6個の炭素原子を有するアルキル基である)のものからなる群から選択されてもよい。このようなクラスの化合物の例は、例えば、 $H_3CO-CH_2-(CH_2CO)-CH_2-(CH_2CO)-CH_2-$

50

COOHである。

【0035】

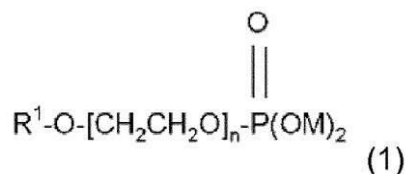
少なくとも1種の両親媒性物質は、その鎖中にCF₂単位、例えば、式R-(CF₂)_m-COOH(式中、Rは、上で定義されたとおりであり、mは、10~18に含まれる)の部分フッ素化カルボン酸を追加的に含んでもよい。

【0036】

カルボン酸以外の好適な酸の中で、ドデシルベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、トルエンホスホン酸、ラウリルスルホン酸、ラウリルホスホン酸、パルミチルスルホン酸およびパルミチルホスホン酸が挙げられてもよい。

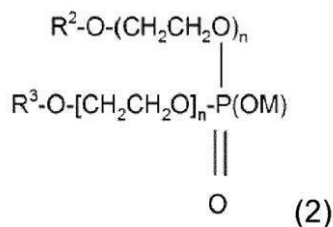
【0037】

本発明の文脈内で、少なくとも1種の両親媒性物質は、式(1)：



10

のポリオキシエチレン化アルキルエーテルホスフェート
または式(2)：



20

のポリオキシエチレン化ジアルキルホスフェート
から選択することもでき、
式中：

式(1)において、R₁は、特に2~20個の炭素原子を有する直鎖または分岐アルキル基、フェニル基、アルキルアリール基、より特には、特に8~12個の炭素原子を有するアルキル鎖を有するアルキルフェニル基、またはアリールアルキル基、より特にはフェニルアリール基であり；nは、0~12であり得る、エチレンオキシド単位の数を表し；Mは、水素、ナトリウムまたはカリウムを表す。好ましくは、R₁は、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、オレイルまたはノニルフェニル基であり；

30

式(2)において、R₂およびR₃は、同じまたは異なってもよく、特に2~20個の炭素原子を有する直鎖または分岐アルキル基、フェニル基、アルキルアリール基、より特には、特に8~12個の炭素原子を有するアルキル鎖を有するアルキルフェニル基、またはアリールアルキル基、より特にはフェニルアリール基から選択され；nは、0~12であり得る、エチレンオキシド単位の数を表し；Mは、水素、ナトリウムまたはカリウムを表す。好ましくは、R₂およびR₃は、互いに独立して、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、オレイルまたはノニルフェニル基である。

40

【0038】

この種の両親媒性物質の注目すべき例は、ポリオキシエチレンアルキルエーテルホスフェート(ここで、アルキルエーテル部分は、8~10個の炭素原子を有する)；ポリオキシエチレントリデシルエーテルホスフェート；ポリオキシエチレンオレオデシルエーテルホスフェート；ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルホスフェート；ポリオキシエチレンノニルエーテルホスフェートである。

【0039】

少なくとも1種の両親媒性物質は、式(3)：R₄-(OC₂H₄)_p-O-R₅(式

50

中、 R_4 は、特に 4 ~ 20 個の炭素原子を有し得る直鎖または分岐アルキル基であり； p は、1 ~ 20、典型的には 2 ~ 16、好ましくは 3 ~ 12 の整数であり； R_5 は、カルボン酸残基、例えば、 $-CH_2COOH$ である）のポリオキシエチレン化アルキルエーテルカルボキシレートからなる群から選択することができる。

【0040】

本発明の有利な実施形態において、少なくとも 1 種の両親媒性物質は、10 ~ 40 個の炭素原子を有する、好ましくは 10 ~ 30 個の炭素原子を有する、より好ましくは 12 ~ 25 個の炭素原子を有する、さらにより好ましくは 14 ~ 20 個の炭素原子を有する直鎖または分岐脂肪族カルボン酸、およびそれらの塩からなる群から選択される。

【0041】

特に有利な実施形態において、少なくとも 1 種の両親媒性物質は、ステアリン酸、その異性体、およびそれらの塩、例えば、アルカリ金属塩からなる群から選択される。それは、ステアリン酸またはイソステアリン酸、およびその異性体、ならびにそれらの塩であってもよい。それは、ステアリン酸ナトリウムもしくはマグネシウムまたはイソステアリン酸ナトリウムもしくはマグネシウムであってもよい。

【0042】

ある実施形態によれば、両親媒性物質は、非水溶性ポリマー分散剤、特に少なくとも 1 種のビニル化合物を重合させることによって得られる、親水性構造単位および疎水性構造単位を有する非水溶性分散剤ではない。

【0043】

改質リン光体は、典型的には、リン光体粒子の全重量に対して少なくとも 0.1 重量%、好ましくは少なくとも 0.5 重量%、より好ましくは少なくとも 0.7 重量%の少なくとも 1 種の両親媒性物質を含有する（すなわち、改質リン光体粒子 100 部に対して、両親媒性物質の量は、0.1 部、好ましくは少なくとも 0.5 部、より好ましくは少なくとも 0.7 部である）。リン光体粒子上にコーティングされた少なくとも 1 種の両親媒性物質の量は、リン光体粒子の全重量に対して、一般に 10.0 重量%を超えず、より典型的にはそれは 7.0 重量%を超えず、好ましくはそれは 5.0 重量%を超えない。

【0044】

リン光体

任意の種類が無機リン光体が、本発明の改質リン光体を調製するために使用されてもよい。特に、本発明に適した無機リン光体は、希土類元素、亜鉛およびマンガンからなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を含むものである。

【0045】

有利には、リン光体は、希土類元素、亜鉛およびマンガンからなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を含み、かつ

- ・ 350 nm ~ 440 nm に含まれる励起波長に少なくともわたって 40 % 以上の外部量子収率；

- ・ 440 nm を超える波長での 15 % 以下の吸収；および

- ・ 440 nm ~ 900 nm に含まれる波長の範囲における放出スペクトルの最大値を有するリン光体の中で選択される。

【0046】

リン光体は、350 nm ~ 440 nm に含まれる励起波長に少なくともわたって、典型的には少なくとも 40 % の外部量子収率、好ましくは少なくとも 50 % の外部量子収率を有する。

【0047】

リン光体は UV において十分に吸収し、可視 (440 ~ 700 nm) においてほとんどまたはまったく吸収しない。リン光体は、440 nm を超える波長で 15 % 以下、典型的には 10 % 未満、好ましくは 5 % 未満、より好ましくは 3 % 未満の吸収を有する。

【0048】

リン光体の放出スペクトルの最大値は、440 nm ~ 900 nm に含まれる、好ましく

10

20

30

40

50

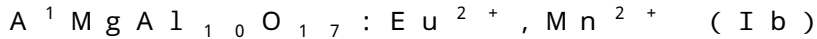
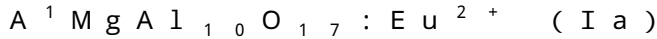
は 500 nm ~ 900 nm に含まれる波長の範囲にある。

【0049】

改質リン光体の光学特性は、リン光体粒子上にコーティングされた少なくとも1種の両親媒性物質の存在によっては改質されない。したがって、改質リン光体は、そのリン光体と、同じ外部量子収率、吸収および放出特性によって、より一般的には同じ光学特性によって特徴付けられる。

【0050】

リン光体は、少なくとも1種の希土類元素および/またはマンガンでドーブされたアルミン酸塩からなる群から選択することができる。好適なアルミン酸塩は、式(Ia)または式(Ib)：



(式中、 A^1 は、単独または組み合わせで Ba、Sr、または Ca の少なくとも1種を表す)

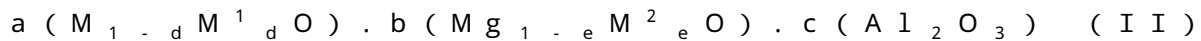
のものである。

【0051】

本文を通しての表現「 $A^1 Mg Al_{10} O_{17} : Eu^{2+}$ 」、およびその類似体は、ユーロピウムドーブアルミン酸マグネシウム化合物を示すために本明細書で使用される。代表的なアルミン酸塩の例は、例えば、 $Ba Mg Al_{10} O_{17} : Eu^{2+}$ および $Ba Mg Al_{10} O_{17} : Eu^{2+}, Mn^{2+}$ である。

【0052】

代替のアルミン酸塩は、式(II)：



(式中、

・M は、Ba、Sr および Ca から選択される少なくとも1種の元素であり；

・ M^1 は、希土類、好ましくは Gd、Tb、Y、Yb、Eu、Nd または Dy の少なくとも1種、より好ましくは Eu を示し；

・ M^2 は、Zn、Mn または Co の少なくとも1種、好ましくは Mn を示し；a、b、c、d および e は、以下の関係： $0.25 \leq a \leq 2.00$ ； $0 \leq b \leq 2.00$ ； $3.00 \leq c \leq 9.00$ ； $0 \leq d \leq 0.40$ および $0 \leq e \leq 0.60$ を満たす)

のものであってもよい。

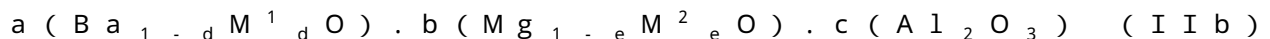
【0053】

好ましくは、アルミン酸塩は、式(IIa)：



(式中：M、a、b、c、d および e は、上で定義されたとおりである)；

または式(IIb)：



(式中： M^1 は、上で定義されたとおり、好ましくは Eu であり； M^2 、a、b、c、d および e は、上で定義されたとおりである)

のものから選択される。

【0054】

より好ましくは、リン光体は、式(IIb)のものの中から選択されるアルミン酸塩である。特に、リン酸塩は、 $a = b = 1.00$ であり、 $c = 5.00$ である、上の式(IIb)を満たし得る。代わりに、リン光体は、 $a = b = 1.00$ であり、 $c = 7.00$ である、上の式(IIb)を満たし得る。さらに代わりに、リン光体は、 $a = 1.00$ ； $b = 2.00$ および $c = 8.00$ である、上の式(IIb)を満たし得る。別の実施形態によれば、 $e = 0$ である。別の実施形態によれば、 $d = 0.1$ である。別の実施形態によれば、 $0.09 \leq d \leq 0.11$ である。アルミン酸塩は、実施例1からのものであってもよい。

【0055】

好適なアルミン酸塩の言及されてもよい注目すべき例としては、式： $Ba_{0.9}Mg_{0.1}Al_{1.0}O_{1.7}$ ； $Ba_{0.9}Eu_{0.1}Mg_{0.6}Mn_{0.4}Al_{1.0}O_{1.7}$ ； $Ba_{0.9}Eu_{0.1}Mg_{0.8}Mn_{0.2}Al_{1.0}O_{1.7}$ ； $Ba_{0.9}Eu_{0.1}Mg_{0.95}Mn_{0.05}Al_{1.0}O_{1.7}$ ； $Ba_{0.9}Eu_{0.1}Mg_{1.4}O_{2.3}$ ； $Ba_{0.8}Eu_{0.2}Mg_{1.93}Mn_{0.07}Al_{1.6}O_{2.7}$ のものが挙げられる。

【0056】

レーザ粒子サイズ分析器（体積分布）を使用してレーザ回折技術によって決定された、 $80\text{ nm} \sim 300\text{ nm}$ 、好ましくは $80 \sim 200\text{ nm}$ 、さらにより好ましくは $100 \sim 200\text{ nm}$ に含まれる、平均粒子サイズ d_{50} を有する上に詳述されたとおりのアルミン酸塩は、国際公開第2009/115435号パンフレットに従って調製することができる。

10

【0057】

国際公開第2009/115435号パンフレットの教示に従って調製されたアルミン酸塩の構成粒子は、それらの単結晶の特性である。それらの単結晶の特性の結果として、本発明のアルミン酸塩粒子は、十分に分離した、個別の形態である。粒子集塊は、まったくまたはほとんどない。粒子のこの良好な個別化は、レーザ回折技術により測定される d_{50} と透過型電子顕微鏡（TEM）により得られた画像から測定されるものとを比較することによって実証されてもよい。 800000 までの範囲の拡大に接近を許す透過型電子顕微鏡が使用されてもよい。この方法の原理は、顕微鏡下で、様々な領域（ほぼ 10° ）を調べることで、および支持体上に堆積した（例えば、支持体上に粒子の懸濁液を堆積させ、溶媒を放置して蒸発させた後に） 250 個の粒子の寸法を、これらの粒子が球形粒子であることを考慮しながら測定することにある。その周囲の少なくとも半分を規定することができる場合、粒子は特定可能であると判断される。TEM値は、粒子の外周を正確に再現する円の直径に相当する。使用可能な粒子の特定は、ImageJ、Adobe PhotoshopまたはAnalysisソフトウェアを使用することによって行うことができる。上記方法により粒子のサイズを測定した後、粒子の累積的粒子サイズ分布はそれから推定され、これは、 $0 \sim 500\text{ nm}$ の範囲のいくつかの粒子サイズカテゴリーに再グループ化され、各カテゴリーの幅は 10 nm である。各カテゴリー中の粒子の数は、数によって粒子サイズ分布を表すための基礎データである。TEM値は、TEM画像上で数えられる粒子の 50% （数による）が、この値よりも小さい直径を有するようなメジアン直径である。ここでも、これらの2つの技術により得られる値は、同じオーダの大きさである（ d_{50} 値/TEM値）比、したがって、2未満、より特には最大でも 1.5 のこの比を有する。

20

30

【0058】

リン光体はまた、ユーロピウムドーブリン酸塩、例えば、式（III）： A^2BPO_4 ： Eu^{2+} （式中、 A^2 は、単独または組み合わせでLi、Na、Kの少なくとも1種から選択され、Bは、単独または組み合わせでBa、Sr、Caの少なくとも1種から選択される）のリン酸塩からなる群から選択されてもよい。この種のリン酸塩の非限定的な例は、 $LiCaPO_4$ ： Eu^{2+} および $LiBaPO_4$ ： Eu^{2+} である。

40

【0059】

リン光体は、式（IV）： $La_xCe_yTb_zPO_4$ （式中、 x 、 y および z は、 $x+y+z$ の合計が1に等しく、 y および z の少なくとも一方は、0とは異なるようなものである）の希土類リン酸塩からなる群から選択されてもよい。

【0060】

x および y の少なくとも一方が式（IV）中で0以外である場合、好ましくは z は、最大でも0.50であり； z は、 $0.05 \sim 0.20$ 、より特には $0.10 \sim 0.20$ であってもよい。 x は、より特には $0.40 \sim 0.95$ であってもよい。

【0061】

以下のリン酸塩が、例として言及されてもよい： $La_{0.44}Ce_{0.43}Tb_{0.1}$

50

3 P O_4 、 $\text{L a}_{0.57} \text{ C e}_{0.29} \text{ T b}_{0.14} \text{ P O}_4$ 、 $\text{L a}_{0.56} \text{ C e}_{0.30} \text{ T b}_{0.14} \text{ P O}_4$ 、 $\text{L a}_{0.94} \text{ C e}_{0.06} \text{ P O}_4$ 、 $\text{C e}_{0.67} \text{ T b}_{0.33} \text{ P O}_4$ 。

リン光体はまた、ユーロピウムドープハロリン酸塩、例えば、式(V)： $\text{A}^3_5 (\text{P O}_4)_3 \text{X} : \text{E u}^{2+}$ のもの(式中、 A^3 は、単独または組み合わせでBa、Sr、Caの少なくとも1種を表し、Xは、OH、FまたはClである)の中で選択されてもよい。好適なハロリン酸塩の例は、 $\text{S r}_5 (\text{P O}_4)_3 \text{C l} : \text{E u}^{2+}$ および $\text{C a}_5 (\text{P O}_4)_3 \text{C l} : \text{E u}^{2+}$ である。

【0062】

ユーロピウムおよび/またはマンガンドープケイ酸塩も、本発明でリン光体として好適に使用することができる。

【0063】

これらのケイ酸塩は、以下の一般式(VIa)～一般式(VIi)：

$\text{A}^4 \text{M g S i O}_4$ (VIa)

$\text{A}^4 \text{M g S i O}_4 : \text{E u}^{2+}$ (VIb)

$\text{A}^4 \text{M g S i O}_4 : \text{E u}^{2+}, \text{M n}^{2+}$ (VIc)

$\text{A}^4_3 \text{M g S i}_2 \text{O}_8$ (VI d)

$\text{A}^4_3 \text{M g S i}_2 \text{O}_8 : \text{E u}^{2+}$ (VI e)

$\text{A}^4_3 \text{M g S i}_2 \text{O}_8 : \text{E u}^{2+}, \text{M n}^{2+}$ (VI f)

$\text{A}^4_2 \text{M g S i}_2 \text{O}_7$ (VI g)

$\text{A}^4_2 \text{M g S i}_2 \text{O}_7 : \text{E u}^{2+}$ (VI h)

$\text{A}^4_2 \text{M g S i}_2 \text{O}_7 : \text{E u}^{2+}, \text{M n}^{2+}$ (VI i)

(式中、 A^4 は、Ba、Sr、Caの少なくとも1種から選択される)を有してもよい。

【0064】

好適なケイ酸塩の例は、表1に提供される。

【0065】

表 1

	吸収最大 (%)	放出 (nm)
$\text{B a}_3 \text{M g S i}_2 \text{O}_8 : \text{E u}^{2+}$	80	440
$\text{B a}_3 \text{M g S i}_2 \text{O}_8 : \text{E u}^{2+}, \text{M n}^{2+}$	80	438-620
$\text{B a}_2 \text{M g S i}_2 \text{O}_7 : \text{E u}^{2+}$	100	505
$\text{B a M g}_2 \text{S i}_2 \text{O}_7 : \text{E u}^{2+}, \text{M n}^{2+}$	100	430-700

【0066】

ケイ酸塩の中で、国際公開第2004/044090号パンフレットに開示された化合物が挙げられてもよい。好適な化合物は、式(VIj)：

$\text{B a}_{3(1-x)} \text{E u}_{3x} \text{M g}_{1-y} \text{M n}_y \text{S i}_2 \text{O}_8$ (VI j)

(式中、xおよびyは、以下の関係： $0 < x \leq 1.0$ ； $0 < y \leq 0.3$ および $x + y \leq 1.2$ を満たす)によって特徴付けられる。より特には、xおよびyは、以下の関係： $0.0001 \leq x \leq 0.25$ および $0.0001 \leq y \leq 0.25$ ；または $0.01 \leq x \leq 0.25$ および $0.01 \leq y \leq 0.25$ を満たす。

【0067】

セリウムドープ希土類ホウ酸塩またはケイ酸塩がまた、本発明のリン光体として使用されてもよい。

【0068】

好適なホウ酸塩は、典型的には一般式(VII)： $\text{L n B O}_3 : \text{C e}^{3+}$ または $\text{L n B O}_3 : \text{C e}^{3+}, \text{T b}^{3+}$ または $\text{L n B O}_3 : \text{E u}^{3+}$ (式中、Lnは、La、Gd、Y、Luの少なくとも1種である)、例えば、 $\text{Y B O}_3 : \text{E u}^{3+}$ に適合する。

【0069】

10

20

30

40

50

好適なケイ酸塩は、典型的には一般式 $(V I I I) : L n_2 S i O_5 : C e^{3+}$ (式中、 $L n$ は、 $L a$ 、 $G d$ 、 Y 、 $L u$ の少なくとも1種である)に適合する。

追加的に、好適なリン光体は、式 $(I X) : L n_2 O_2 S : E u^{3+}$ (式中、 $L n$ は、 $L a$ 、 $G d$ 、 Y 、 $L u$ を表す)の希土類オキシ硫黄の中で選択されてもよい。このようなリン光体の注目すべき例は、 $L a_2 O_2 S : E u^{3+}$ である。

【0070】

式 $(X a)$ または式 $(X b)$ の希土類バナジウム酸塩も、本発明のリン光体として使用されてもよい。 $L n V O_4 : E u^{3+}$ 、 $B i^{3+}$ ($X a$)、 $L n' P V O_4$ ($X b$) (式中、 $L n$ は、 $L a$ 、 $G d$ 、 Y 、 $L u$ の少なくとも1種であり、 $L n'$ は、少なくとも1種の希土類元素である)。このようなリン光体の好適な例は、例えば、 $Y V O_4 : E u^{3+}$ 、 $B i^{3+}$ である。

10

【0071】

追加の好適なリン光体は、マンガン、亜鉛、銀および/または銅でドーブされた亜鉛化合物からなる群から選択されてもよい。注目すべき例は、 $Z n S : M n^{2+}$ 、 $Z n S : A g$ 、 $C u$ および $Z n O : Z n$ である。

【0072】

上に詳述されたとおりのリン光体は、公知の手段によって調製することができる。リン光体について上に詳述された化学的性質の選好のすべては、本発明の改質リン光体に等しく適用される。

【0073】

本発明のリン光体は、粒子の形態である。リン光体は、特定のサイズおよびサイズ分布によって特徴付けられる。リン光体の粒子は、典型的には1.00 μm 未満の平均直径 d_{50} によって特徴付けられる。平均粒子直径 d_{50} は、典型的には最大でも0.80 μm 、好ましくは最大でも0.60 μm 、より好ましくは最大でも0.50 μm のものである。平均直径 d_{50} は、いくつかの例で最大でも0.50 μm のものであってもよい。平均粒子直径 d_{50} は、典型的には少なくとも0.01 μm 、好ましくは少なくとも0.05 μm 、より好ましくは少なくとも0.10 μm 、さらにより好ましくは少なくとも0.20 μm のものである。

20

【0074】

典型的には、リン光体粒子は、狭い粒子サイズ分布を有し、より正確には、それらの分布指数は、最大でも1.0、好ましくは最大でも0.7、より好ましくは最大でも0.5であってもよい。

30

【0075】

リン光体は、1.00 μm 未満かつ典型的には少なくとも0.01 μm 、より特には0.80 μm 未満かつ少なくとも0.20 μm の平均粒子直径 d_{50} を示してもよい。

【0076】

ポリマー中の良好な分散を促進し、およびフィルムへのヘイズを減少させるために、改質リン光体のサイズおよび分布を制御することが重要である。リン光体のサイズおよびサイズ分布の特性は、改質リン光体に等しく適用される。このような特性の測定は、適切な溶媒中レーザ回折技術(体積分布)によって行われる(定義を参照)。例えば、改質リン光体 $M P 1$ の場合、粒子が沈降せず、懸濁液中に残存する、適当な溶媒は、 $I s o p a r$ (登録商標)のようなイソパラフィン系溶媒であり得る。

40

【0077】

本発明の有利な実施形態において、改質リン光体は、

- ・ 1.00 μm 未満かつ典型的には少なくとも0.01 μm ；より特には、0.80 μm 未満かつ少なくとも0.20 μm の平均粒子直径 d_{50} ；

- ・ 350 nm ~ 440 nmに含まれる励起波長に少なくともわたって40%以上の外部量子収率；

- ・ 440 nmを超える波長での15%以下の吸収；および

- ・ 440 nm ~ 900 nmに含まれる波長の範囲での放出スペクトルの最大値によって

50

特徴付けられる。

【0078】

改質リン光体は、典型的には固体粒子の形態であり、粒子は上で定義されたとおりのサイズおよびサイズ分布を有する。改質リン光体および液体媒体を含む液体組成物は、改質リン光体を適当な液体中に分散させることによって得られてもよい。

【0079】

改質リン光体の調製

本発明の改質リン光体は、典型的には無機粒子のコーティングのためのいずれの適当な方法によって調製されてもよい。使用可能な方法は、実施例1に開示されるもの（「改質リン光体MP1の調製」）である。

10

【0080】

本発明の第1の実施形態によれば、改質リン光体は、少なくとも1種の両親媒性物質がリン光体の乾燥粒子に添加される方法によって調製されてもよい。リン光体の乾燥粒子と、両親媒性物質を含有する液体とを混合するために利用可能な混合装置は、当業者によって公知である。少なくとも1種の両親媒性物質が液体である場合、添加は、純粋な両親媒性物質、または両親媒性物質および適当な溶媒を含む液体組成物を使用して行うことができる。両親媒性物質が固体である場合、リン光体粒子への添加を行う前に固体を適当な溶媒に溶解させることが好ましい。溶媒は、典型的には両親媒性物質を溶解することができる溶媒であって、コーティングプロセスの最後に最終生成物から容易に除去することができる。かつリン光体粒子を溶解しない溶媒の中で選択される。両親媒性物質が固体である場合、コーティングプロセスの最後に最終生成物から容易に除去することができ、かつリン光体粒子を溶解しない溶媒中での両親媒性物質の微粒子の分散を使用することも可能である。

20

【0081】

本発明の別の実施形態によれば、改質リン光体は、液体媒体中のリン光体粒子の組成物を提供する工程と；少なくとも1種の両親媒性物質を前記組成物に添加する工程と；液体媒体を除去し、乾燥させる工程とを含む方法によって調製されてもよい。混合は、クロスブレードインペラを使用することによって行うことができる。

【0082】

液体媒体は、典型的には当業者に周知の能力を使用してリン光体粒子および少なくとも1種の両親媒性物質の性質に基づいて選択される。

30

【0083】

本方法の有利な実施形態において、少なくとも1種の両親媒性物質は、リン光体の所望の粒子サイズを得るために行われる湿式粉碎工程の間に液体媒体中のリン光体粒子の組成物に添加される。湿式粉碎工程は、一般に水さもなければ水/溶媒混合物または有機溶媒中で行われる。湿式粉碎は、当業者に周知である条件下で行われる。

【0084】

少なくとも1種の両親媒性物質は、少なくとも1種の両親媒性物質の適当量を粉碎されているリン光体に添加することによって、湿式粉碎工程の間にリン光体に添加される。少なくとも1種の両親媒性物質は、そのまま、固体形態（例えば、ステアリン酸ナトリウムを用いて）もしくは液体形態（例えば、イソステアリン酸）のいずれかで、または上で定義されたとおりの適当な溶媒中の溶液として添加されてもよい。したがって、湿式粉碎工程のための溶媒の選択は、前記溶媒と、リン光体および少なくとも1種の両親媒性物質の両方との相溶性を考慮して行われる。

40

【0085】

両親媒性物質は、リン光体の粒子が両親媒性物質ですべてコーティングされることを確実にするために徐々に添加されてもよい。

【0086】

リン光体と両親媒性物質とを混合する工程の最後に、混合物は乾燥されて、使用された可能性がある溶媒または水のすべての痕跡を除去することができる。溶媒または水の痕跡

50

を除去するための継続時間および温度は、使用される溶媒の種類およびまた使用される両親媒性物質の種類に依存する。

【 0 0 8 7 】

改質リン光体およびポリマーを含む組成物

本発明の改質リン光体は、ポリマー中に組み込まれて、有利にはルミネセント特性および先行技術の物品よりも良好な透明性を有する物品を提供ことができることが見い出されている。より良好な透明性は、ポリマー中での改質リン光体の粒子の良好な分散によって達成される。

【 0 0 8 8 】

したがって、本発明のさらなる目的は、本発明の改質リン光体およびポリマーを含む組成物である。したがって、本発明はまた、少なくとも１種のポリマー中に分散された、少なくとも１種の両親媒性物質がその表面上に存在するリン光体の粒子を含む組成物に関する。リン光体は、開示される実施形態および変形のすべてにおいて、上に開示されたとおりである。両親媒性物質は、開示される実施形態および変形のすべてにおいて、上に開示されたとおりである。

10

【 0 0 8 9 】

組成物中のポリマーの性質は、特に限定されない。ある実施形態によれば、ポリマー（またはポリマーの混合物）は、フィルムの形態で押し出されるように適合される。

【 0 0 9 0 】

ポリマー（P o l 1）は、アルファ - オレフィンホモ - およびコポリマー、重縮合ポリマー、例えば、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ならびにハロゲン化ポリマー、例えば、塩素化およびフッ素化ポリマーからなる群から選択されてもよい。

20

【 0 0 9 1 】

アルファ - オレフィンホモ - およびコポリマーの中で、エチレンホモポリマー、プロピレンホモポリマー、エチレン / プロピレンコポリマー、エチレン / 1 - ブテンコポリマー、エチレン / 1 - ヘキセンコポリマー、エチレン / 1 - オクテンコポリマー、プロピレン / 1 - オクテンコポリマー、エチレン / 酢酸ビニルコポリマー、エチレン / （メタ）アクリル酸コポリマー、中和エチレン / （メタ）アクリル酸コポリマーが挙げられてもよい。

【 0 0 9 2 】

好適なアルファ - オレフィンホモ - およびコポリマーは、例えば、少なくとも１個の官能基を有する１種以上のエチレン系不飽和モノマーによる非官能化ポリマーのグラフト化によって官能化されてもよい。好適なグラフト化剤は、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルビニルケトン、不飽和ジカルボン酸、そのエステル、およびその無水物、例えば、無水マレイン酸；アクリル酸および／またはメタクリル酸、ならびにそれらのエステルである。

30

【 0 0 9 3 】

好適なポリエステルの中で、エチレングリコールおよびフタル酸、例えば、テレフタル酸またはイソフタル酸、に由来する繰り返し単位を含むポリエステルが挙げられてもよい。

40

【 0 0 9 4 】

ハロゲン化ポリマーの中で、フッ素化ポリマー、特に少なくとも１種のエチレン性不飽和フッ素化モノマーに由来する繰り返し単位を含むポリマーが挙げられてもよい。好適なエチレン性不飽和フッ化モノマーの非限定的な例は、

・テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、およびヘキサフルオロイソブチレンなどの、 $C_2 \sim C_8$ フルオロフルオロオレフィン；

・フッ化ビニル、1, 2 - ジフルオロエチレン、フッ化ビニリデンおよびトリフルオロエチレンなどの、 $C_2 \sim C_8$ 水素化フルオロオレフィン；

・式 $CH_2 = CH - R_{f0}$ （式中、 R_{f0} は、 $C_1 \sim C_6$ フルオロアルキルまたは１つ以上のエーテル基を有する $C_1 \sim C_6$ フルオロオキシアルキルである）のフルオロアルキ

50

ルエチレン；

・クロロトリフルオロエチレンのような、クロロ - および / または ブロモ - および / または ヨード - $C_2 \sim C_6$ フルオロオレフィン；

・式 $CF_2 = CFOR_{f1}$ (式中、 R_{f1} は、 $C_1 \sim C_6$ フルオロアルキル、例えば - CF_3 、- C_2F_5 、- C_3F_7 である) のフルオロアルキルビニルエーテルである。

【0095】

好適なフッ素化ポリマーの注目すべき例は、フッ化ビニリデンのポリマー、エチレン / クロロトリフルオロエチレンコポリマーおよびエチレン / テトラフルオロエチレンコポリマーである。

【0096】

アルファ - オレフィンコポリマーの中で、エチレンと少なくとも 1 種のカルボン酸ビニルエステルとの共重合単位を含むコポリマーが挙げられてもよい。カルボン酸ビニルエステルの例として、酢酸ビニル、パーサチック酸ビニル (vinyl versate)、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルまたはマレイン酸ビニルが挙げられてもよい。酢酸ビニルが好ましい。コポリマーは、エチレンと酢酸ビニルとのみの単位を含んでもよい。コポリマーは、モノマーとして、5 ~ 40 重量%のカルボン酸ビニルエステルおよび 60 ~ 95 重量%のエチレンを含んでもよい。より特には、コポリマーは、モノマーとして、10 ~ 35 重量%のカルボン酸ビニルエステルおよび 65 ~ 90 重量%のエチレンを含んでもよい。光学特性および機械的特性の良好なバランスにとって最も好ましくは、コポリマーは、モノマーとして、25 ~ 35 重量%のカルボン酸ビニルエステルおよび 65 ~ 75 重量%のエチレンを含んでもよい。

【0097】

コポリマーは、0.1 ~ 300 g / 10 分 (190 / 2.16 kg で ASTM D 1238)、さらにより特には 0.5 ~ 50 g / 10 分の範囲のメルトフローレート (MFR) を有してもよい。EVA コポリマーの一例は、実施例 2 の EVA、または 33 重量%の酢酸ビニルおよび 45 g / 10 分の MFR を有する EVA であり得る。

【0098】

組成物が、エチレンと少なくとも 1 種のカルボン酸ビニルエステルとのコポリマーに基づく場合、それはまた、コポリマーを架橋させることを可能にする架橋剤として少なくとも 1 種の有機過酸化物をさらに含んでもよい。組成物がフィルムの形態である場合、架橋は、高い透明性を維持しながら、フィルムの接着強度、耐湿性および貫入抵抗を増加させることを可能にする。したがって、用語「ポリマー」は、「架橋ポリマー」も包含する。

【0099】

有機過酸化物は、好ましくは少なくとも 110 の温度で分解する。過酸化物および過酸化物の量は、コポリマーの加工の条件が著しくは変えられないように選択される。例えば、コポリマーが押し出される場合、過酸化物および過酸化物の量は、押し出しの条件 (ゾーンの温度、押出機の性質、回転速度、...) が、架橋剤なしのコポリマーに使用される押し出しのための条件と比較して著しくは変えられないように選択される。有機過酸化物の例としては、2,5 - ジメチルヘキサン - 2,5 - ジヒドロペルオキシド、2,5 - ジメチル - 2,5 - ジ - tert - ブチルペルオキシ)ヘキサン、3 - ジ - tert - ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、2,5 - ジメチル - 2,5 - ジ (2 - エチルヘキサノイルペルオキシ)ヘキサン、2,5 - ジメチル - 2,5 - ジ (tert - ブチルペルオキシ)ヘキサン、tert - ブチルクミルペルオキシド、(アルファ), (アルファ) ' - ビス (tert - ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、(アルファ), (アルファ) ' - ビス tert - ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、n - ブチル - 4,4 - ビス (tert - ブチルペルオキシ)ブタン、2,2 - ビス - tert - ブチルペルオキシ)ブタン、1,1 - ビス (tert - ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1 - ビス (tert - ブチルペルオキシ) - 3,3,5 - トリメチルシクロヘキサン、tert - ブチルペルオキシベンゾエート、ベンゾイルペルオキシドおよび 1,1 - ジ (tert

10

20

30

40

50

t - ヘキシルペルオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサンが挙げられる。

【0100】

2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (2 - エチルヘキサノイルペルオキシ) ヘキサンおよび 1, 1 - ジ (tert - ヘキシルペルオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサンが特に言及され得る。Tert - ブチルペルオキシ 2 - エチルヘキシルカーボネートまたは 2, 5 - ジ - メチル - 2, 5 - ジ (tert - ブチルペルオキシ) ヘキサンも、これらの過酸化物が EVA の高い架橋を可能にするので、言及され得る。

【0101】

組成物中の有機過酸化物の含有量は、コポリマー 100 重量部に基いて、0.1 ~ 5 重量部、より特には 0.2 ~ 1.8 重量部の範囲であってもよい。組成物は、少なくとも 1 個の重合性官能基を与える少なくとも 1 種の架橋補助剤をさらに含有してもよい。架橋補助剤の含有量は、典型的には、コポリマー 100 重量部に基いて、0.1 ~ 5.0 重量部の範囲である。補助剤の例は、3 官能性架橋剤、例えば、トリアリルシアヌレートおよびトリアリルイソシアヌレート、ならびに (メタ) アクリル酸エステルの単一および 2 官能性架橋補助剤を含む。これらの化合物の中で、トリアリルシアヌレートおよびトリアリルイソシアヌレートが好ましい。

【0102】

当業者は、有機過酸化物および架橋補助剤の性質および含有量をコポリマーに適合させる仕方を知っている。特に以下の文書 Solar Energy Materials & Solar Cells 2013, 116, 203 - 218 および国際公開第 2013 / 171272 号パンフレットが挙げられてもよい。特に、当業者は、有機過酸化物の半減期温度が、押出しが行われる温度に適合されるように有機過酸化物を選択する。押出しの温度は、押し出されるポリマーの性質にかなりの程度まで依存する。前記有機過酸化物の含有量も、押出しが依然として可能なように、かつ押し出される最終フィルムが、機械的特性および光学特性の正しいバランスを維持するように選択される。

【0103】

組成物はまた、光起電力モジュールのためのコポリマーの変性の当該技術分野で公知の他の添加剤をさらに含んでもよい。例えば、組成物は、組成物の接着強度を改善するために少なくとも 1 種のシランカップリング剤を含むこともできる。

【0104】

組成物は、組成物の全重量に基いて、典型的には少なくとも 0.05 重量%、好ましくは少なくとも 0.10 重量%、より好ましくは少なくとも 0.20 重量%の改質リン光体を含む。改質リン光体の量は、組成物の全重量に基いて、典型的には最大でも 10.00 重量%、好ましくは最大でも 7.00 重量%、より好ましくは最大でも 5.00 重量%である。良好な結果は、改質リン光体が、組成物の全重量に基いて、0.10 ~ 5.00 重量%、好ましくは、組成物の総重量に基いて、0.20 ~ 2.00 重量%の量で存在する場合に得られた。組成物中の改質リン光体の量は、組成物で作られるフィルムが所望のルミネセント特性および良好な透明性を示すように決定される。

【0105】

具体的な実施形態によれば、組成物は、改質リン光体および少なくとも 1 種のポリマーを含み、ここで、

- ・リン光体は上に記載されたとおりのアルミン酸塩であり；
 - ・少なくとも両親媒性物質は、ステアリン酸またはイソステアリン酸、およびそれらの異性体、ならびにそれらの塩であり；
 - ・ポリマーは、上に記載されたとおりのエチレンと少なくとも 1 種のカルボン酸ビニルエステルとの共重合単位を含むコポリマーである。
- コポリマーは、架橋されていても、いなくてもよい。コポリマーは、エチレンと酢酸ビニルとのみの単位を含んでもよい。

【0106】

組成物は、当該技術分野で公知のいずれかの従来技術を使用して調製されてもよい。一

10

20

30

40

50

例として、混合は、ローラ型のゴム用ミル、バンバリーミキサ、二軸押出機などを含む、ポリマー組成物の調製に有用であると知られている任意の混合装置によって行うことができる。混合は、MP1の調製のための実施例で開示される技術によってなされてもよい。

【0107】

ある実施形態において、ポリマー(Pol1)は、組成物の調製のためにリン光体と混合される。

【0108】

別の実施形態において、前に記載されたポリマー(Pol1)は、組成物の調製のためにリン光体を含むマスターバッチと混合される。この場合、ポリマー(Pol1)は、ポリマー(Pol2)中に予備分散されたリン光体を含むマスターバッチと混合される。ポリマー(Pol2)は、ポリマー(Pol1)と同じタイプのものであってもよいが、またはそれはまた、異なってもよい。2種のポリマー(Pol1)およびポリマー(Pol2)は、好ましくは均一な混合物を形成するように相溶性である。例えば、(Pol1)がエチレン-酢酸ビニルコポリマーである場合、Pol2は、同じエチレン-酢酸ビニルコポリマーもしくは異なるものであってもよいが、またはPol2はまた、例えば、ポリエチレンのように、相溶性ポリマーであってもよい。マスターバッチは、上に記載された同じ従来技術によって調製され、例えば、それは、押出機を用いて調製され得る。マスターバッチを使用する利益は、高い剪断速度を示す混合装置を使用して、粒子が十分に予備分散され得ることである。様々な添加剤(例えば、上に記載された架橋剤、補助剤)が、Pol1もしくはPol2中に存在していてもよいが、または別個に添加されてもよい。

10

20

【0109】

本発明はまた、本発明による複合材料を調製するための方法であって、ポリマーPol1と改質リン光体とが、さもなくばポリマーPol1とポリマーPol2に予備分散されたリン光体を含むマスターバッチとが、押し出される方法に関する。

【0110】

組成物から作られた物品

本発明のさらなる目的は、本発明の組成物を含む物品である。

【0111】

本発明のある実施形態において、物品は、フィルムまたはシートの形態である。フィルムまたはシートは、15~800 μ m、好ましくは20~600 μ m、より好ましくは25~500 μ mの厚さを有してもよい。厚さは、マイクロメータで決定されてもよい。厚さは、25で測定され、フィルム上でなされる20のランダム測定値の算術平均厚さである。

30

【0112】

フィルム製造の技術は当該技術分野で周知である。本発明の組成物は、任意選択で一軸延伸又は二軸延伸をしながら、キャスト押出又は熱間吹込押出(hot blown extrusion)技術によりフィルムの形態で好ましくは処理される。本発明の組成物のフィルムの製造に特に適合した技術は、細長い形状のダイを通して溶融した組成物を押し出して、押し出されたテープを得ること、および前記押し出されたテープをキャスト/圧延してフィルムを得ることに関わる。テープは、適切なロールに通すことによって圧延してフィルムにすることができ、ロールは適切な温度に維持でき、その速度は要求される厚さを達成するように調整できる。フィルムの厚さは、ダイで調整される。

40

【0113】

本発明の組成物から得られたフィルムは、好ましくは透明フィルムであり、すなわち、フィルムは、以下に詳述される方法に従って約450 μ mの厚さを有するフィルムに対して決定される場合、80%超、好ましくは90%超の全透過率を有する。

【0114】

さらに、本発明の組成物から得られたフィルムは、好ましくは、透過性において、それらを通して見られる画像のコントラストの減少の原因である光の散乱が制限されるような

50

ものである。言い換えれば、本発明の組成物から得られたフィルムは、約 $450\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有するフィルムに対して決定される場合、 35% 未満、好ましくは 30% 未満のヘイズ値（以下に定義されるとおりの）を有する。

【0115】

そのようにして得られるフィルムは、本発明の別の目的である。

【0116】

本発明のフィルムは、有利には多層構造体に組み立てることができる。本発明のフィルムを含む多層構造体は、なお本発明の目的である。

【0117】

フィルムの使用

10

本発明のフィルムは、温室の光起電力モジュールで使用されるのに特に適する。光起電力モジュールは、結晶シリコンから作られているソーラーセルを含む。ソーラーセルは、例えば、非晶質シリコン、テルル化カドミウム（CdTe）もしくはセレン化銅インジウムガリウム（CIGS）をベースとするセルおよびそれらの同族体である、「薄膜」ソーラーセルとして知られる第2世代のソーラーセル、または有機光起電力（OPV）システム、および色素増感ソーラーセル（DSSC）などの第3世代のセルのものであってもよい。

【0118】

本発明の別の態様は、フィルムまたは層の形態で本発明の組成物を含む光起電力モジュールである。フィルムまたは層は、一旦固定されると、ソーラーセルの能動素子の光エネルギーの電気エネルギーへの絶対変換効率を増加させることを可能にする。それは、UV線を能動素子により吸収される可視線に変換することを可能にし、これにより、使用され得る太陽光子の数が増加する。

20

【0119】

フィルムまたは層の形態の組成物は、セルの能動素子の前面に、例えば、これらの素子の封止材としてまたはセルのガラスの代わりにまたはこのガラス上に堆積された層として直接位置していてもよい。セルの能動素子は、光エネルギーを電気に変換する素子である。

【0120】

したがって、本発明はまた、光起電力セルの光エネルギーの電気エネルギーへの変換効率を増加させるための、フィルムまたは層の形態での組成物の使用に関する。

30

【0121】

本発明はまた、フィルムまたは層の形態での組成物の助けによって、光エネルギーの電気への変換のために能動素子により使用され得る太陽光子の数を増加させることにある、光起電力セルを使用して光エネルギーを電気エネルギーに変換するための方法に関する。

【0122】

本発明は、これから以下の実施例に関連してより詳細に説明されるが、実施例の目的は単に説明のためである。参照により本明細書に援用される特許、特許出願、および刊行物のいずれかの開示が用語を不明瞭にさせ得る程度まで本出願の記載と矛盾する場合、本記載が優先するものとする。

40

【実施例】

【0123】

実施例1：改質リン光体MP1の調製

湿式粉碎工程で何らの分散剤も添加することなく国際公開第2009/115435 A1号パンフレットの実施例1に従って、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ の水中懸濁液を調製した。粉碎工程は、以下のパラメータによってパイロット湿式粉碎機Labstar（NETSZCH（登録商標））で行った。

【0124】

表 2

Ba _{0.9} Eu _{0.1} MgAl ₁₀ O ₁₇ (重量%)の 水中濃度	12
粉碎媒体サイズ (mm)	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ (0.4-0.6)

【 0 1 2 5 】

粉碎 1 5 0 分後、リン光体の平均粒子直径は、 $d_{50} = 290 \text{ nm}$ (水中希釈分散液として測定された)であることがわかった。それは、Malvern Nanosizer を使用して測定した。

10

【 0 1 2 6 】

6 g のステアリン酸ナトリウムを、4 枚のクロスブレードインペラで 1 時間の間攪拌下に懸濁液に添加した (6 g のステアリン酸塩および 2 3 4 g のリン光体 Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl₁₀O₁₇ は、2.5 重量%のステアリン酸ナトリウムに相当する)。混合後、次いで、前記懸濁液をオープン中 1 0 0 で一夜乾燥させ、改質リン光体 MP 1 を得た。改質リン光体 MP 1 の吸収および放出スペクトルを図 1 および図 2 に報告する。

【 0 1 2 7 】

湿式粉碎工程の間に何らの両親媒性物質を添加することなく同じ手順に従って、基準リン光体試料 (P 1) を調製した。

【 0 1 2 8 】

20

実施例 2 : MP 1 および P 1 による組成物の調製

9 0 重量%のエチレン / 酢酸ビニルコポリマー (3 2 重量%の酢酸ビニルを含有する Dupont から市販されている Elvax (登録商標) 1 5 0 ; 4 3 g / 1 0 分の 1 9 0 / 2 . 1 6 kg でのメルトフローレート) および 1 0 重量%の改質リン光体 MP 1 を含むポリマー組成物を、共回転二軸押出機タイプ Prism 2 5 D (直径 1 6 mm および L / D 比 2 5 ; スクリュープロファイル : PR 2 5 . 5) を使用して調製した。

【 0 1 2 9 】

エチレン / 酢酸ビニルコポリマーおよび MP 1 のペレットを回転ミキサー中で 1 0 分間予備混合し、次いで、以下の操作条件下で押出機に導入した : 表 3。このようにしてマスターバッチ MB 1 をペレットの形態で得た。

30

【 0 1 3 0 】

表 3

原料流量 (kg/h)	1.8
スクリュー回転速度 (rpm)	250
温度 (°C)	90

【 0 1 3 1 】

基準リン光体 P 1 (非改質) を使用して、同様の組成物 (比較 MB 1) を調製した。

【 0 1 3 2 】

40

実施例 3 : フィルム調製

4 0 2 g の前に得られたマスターバッチを、7 6 5 0 g の純 Elvax (登録商標) 1 5 0 と (最終組成物中 0 . 5 重量%のリン光体負荷に相当する)、回転ブレンダー中で 1 0 分間混合し、次いで、スロットダイ (幅 3 0 0 mm および厚さ 4 5 0 ~ 5 0 0 ミクロン) を備えた共回転二軸押出機 Leistritz LMM 3 0 / 3 4 型 (直径 3 4 mm および L / D 比 2 5、スクリュープロファイル : 脱気なしの L 1 6) を使用して押し出した。表 4 により押出パラメータが報告される。

【 0 1 3 3 】

表 4

原料流量 (kg/h)	3
スクリー回転速度 (rpm)	200
押出温度 (°C)	90
チルロール温度 (°C)	10
フィルム出口側速度 (m/min)	0.5
フィルム張力 (N)	6

【 0 1 3 4 】

10

得られたフィルムは、450 μmの厚さを有した。

【 0 1 3 5 】

それらの光学特性は、UV-VIS分光計 Lambda 900 Perkin Elmerを使用して測定した。全透過率は、450～800 nmの範囲にわたって測定し、0～100%で正規化した。

【 0 1 3 6 】

ヘイズは、以下の手順に従って同じ機器で決定した：全透過率を450～800 nm（ステップ1 nm）で記録した。拡散透過率は、450～800 nm（ステップ1 nm）で記録した。

[524 nmでのヘイズは、以下の関係に従って決定した：

20

%ヘイズ_{524 nm} = 全透過率(%)_{524 nm} / 拡散透過率_{524 nm}]

【 0 1 3 7 】

本発明フィルムおよび比較フィルムのUV370 nm励起下でのホトルミネセンス収率は、30°で配向されたフィルム素子を備えたHORIBA JOBIN YVON fl u o r o m a x 3ルミネセンス分光計を使用して決定した。フィルム試料をフィルム素子上に固定し、ルミネセンススペクトルを370 nmの励起波長下にて390 nm～650 nmで記録した。

【 0 1 3 8 】

本発明フィルムについて測定された値を、100%ホトルミネセンス収率と設定した。

【 0 1 3 9 】

30

表 5

	発明フィルム (0.5 重量%の MP1)	比較フィルム (0.5 重量%の P1)
全透過率 (%) 450-800 nm	92.6	86.5
ヘイズ (524 nm での%)	25.8	47.0
発明フィルムに対する PL (%)	100.0	21.5

【 0 1 4 0 】

40

表 5 中のデータは、本発明の改質リン光体が、先行技術のリン光体で得られたフィルムよりもより低いヘイズおよびより高い光透過率が与えられた物品を提供することを示す。図 3 および図 4 により、それぞれ、非改質および改質リン光体の同じポリマー中の粒子の分散を比較することが可能になる。

【 0 1 4 1 】

フィルムはまた、表面上に両親媒性物質を有しない同じリン光体を使用して得られたフィルムに対してより高いホトルミネセンス収率を有する。

【 0 1 4 2 】

実施例 4：光起電力モジュールの調製

p 型セル単結晶 - または多結晶シリコンを試験した：S o l l a n dソーラーセル（ベ

50

アセルの効率 16%) または Photowatt セル (ベアセルの効率 20%)。

【0143】

モジュールを以下の仕方で調製する：

- 電氣的接続 Ag キャップ Cu を半導体に適用する；
- バックシート (P V D F ベース)、バック封止材 (E V A タイプ) および半導体にその接点を連続的に加えることによって、スタックを調製する；
- 次いで、フロント封止材として本発明のフィルム (幅 30 cm；厚さ 500 μm) を加える；
- フロントシートとしてガラスを加える。

【0144】

調製するとすぐに、スタックをホットプレス積層プロセスに通して処理して (120 / 30 分)、架橋を引き起し、層を強く結合することを可能にする。

【0145】

モジュールの効率

EQE (外部量子効率) の測定を、300 ~ 1200 nm ですべてのベアセルおよびすべてのモジュールに対して Oriol システム IQE - 200 で行う。測定された相対比率は、(EQE ベアセル - EQE モジュール) / EQE ベアセル である。この比率に、ベアセルの絶対効率を乗じる。この操作を各セル上の 3 点で行う。平均値 (%) は、モジュール効率の測定された平均値に相当する。

【0146】

表 6 では、MP1 の様々な負荷を有する EVA から構成される本発明によるフィルムの特性が示される。同じ特性が、リン光体および架橋を有しない Elvax 150 から構成されるフィルム、および別の EVA (STR, Inc により商業化された改善された硬化反応速度論および光熱安定性を有する EVA から作られた光起電力封止フィルム材料である STR 15420) から構成されるフィルムについて示される。

【0147】

表 6

Photowatt20%に適用されたフィルム	フィルムのヘイズ (%)	フィルムの TT (%)	モジュール効率の平均値 (%)
Elvax® 150 (リン光体および架橋なし) から作られたフィルム	4	93	19.1
EVA STR 15420 から作られたフィルム	7	93	17.8
Elvax® 150 中 0.5 重量% の MP1 を有する本発明によるフィルム	22	90	18.4
Elvax® 150 中 0.75 重量% の MP1 を有する本発明によるフィルム	31	90	18.0
Elvax® 150 中 1 重量% の MP1 を有する本発明によるフィルム	41	89	/

TT：全透過率

改質リン光体 MP1: EQ=52%、 $d_{50} = 290 \text{ nm}$

【0148】

見ることができるように、0.5 重量% の MP1 の負荷での本発明によるフィルムの効率は、STR 15420 から作られたフィルムについてのもの (17.8%) よりも高

い (1 8 . 4 %) 。

【 0 1 4 9 】

フィルムの全透過が、MP1の負荷が0.5から1重量%に増加するときに、あまり影響されないことも見ることができ、これは、改質リン光体の良好な分散に関連付けることができる。

【 0 1 5 0 】

表7では、MP1の様々な負荷を有するEVAから構成される本発明によるフィルムの特性が示される。同じ特性が、リン光体および架橋を有しないElvax 150から構成されるフィルム、および別のEVA (STR, Incにより商業化された改善された硬化反応速度論および光熱安定性を有するEVAから作られた光起電力封止フィルム材料であるSTR 15505) から構成されるフィルムについて示される。

10

【 0 1 5 1 】

表 7

Solland 16%に適用されたフィルム	フィルムのヘイズ (%)	フィルムの TT (%)	モジュール効率の平均値 (%)
Elvax® 150 (リン光体および架橋なし)から作られたフィルム	4	93	15.8
EVA STR 15505 から作られたフィルム	/	/	15.3
Elvax® 150 中 0.5 重量%の MP1 を有する本発明によるフィルム	22	90	15.8
Elvax® 150 中 0.75 重量%の MP1 を有する本発明によるフィルム	31	90	15.7
Elvax® 150 中 1 重量%の MP1 を有する本発明によるフィルム	41	89	/

20

30

TT: 全透過率

改質リン光体 MP1: EQ=52%、 $d_{50} = 290 \text{ nm}$

【 0 1 5 2 】

同様の結論を、表7の結果によってここで出すことができる。

【 0 1 5 3 】

これらの結果に基づいて、450 nmの厚さを有する本発明のフィルムは、好ましくは35%未満、好ましくは30%未満の524 nmでのヘイズを示すように思われる (ヘイズは、以下の関係:

40

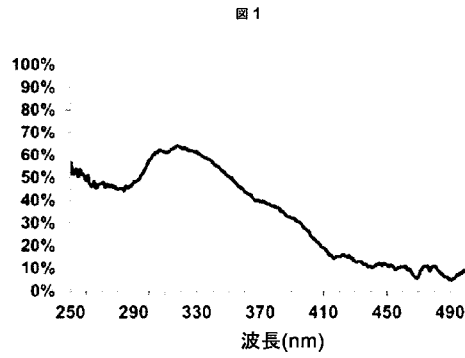
$\% \text{ヘイズ}_{524 \text{ nm}} = \text{全透過率}(\%)_{524 \text{ nm}} / \text{拡散透過率}_{524 \text{ nm}}$ 、

に従って決定し、全透過率および拡散透過率は、1 nmのステップで450 ~ 800 nmの範囲にわたってUV-VIS分光計で記録した)。

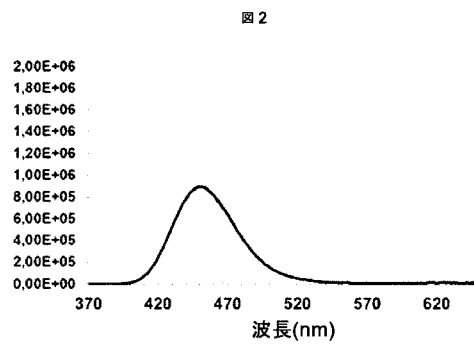
【 0 1 5 4 】

450 nmの厚さを有する本発明のフィルムはまた、好ましくは、80%超、好ましくは90%超の450 ~ 800 nmの範囲の全透過率を示す (全透過率は、1 nmのステップで450 ~ 800 nmの範囲にわたってUV-VIS分光計で記録する)。

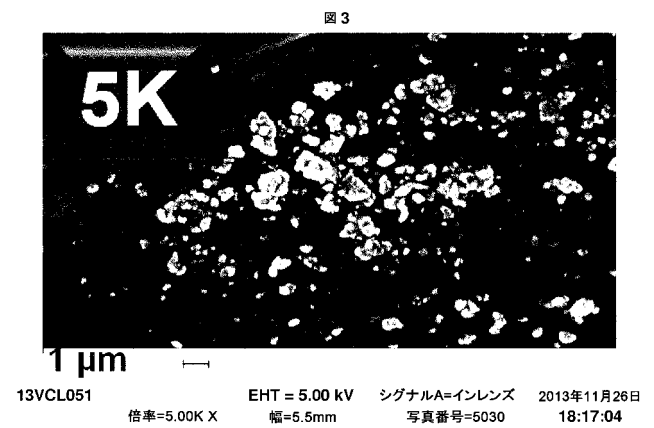
【 図 1 】



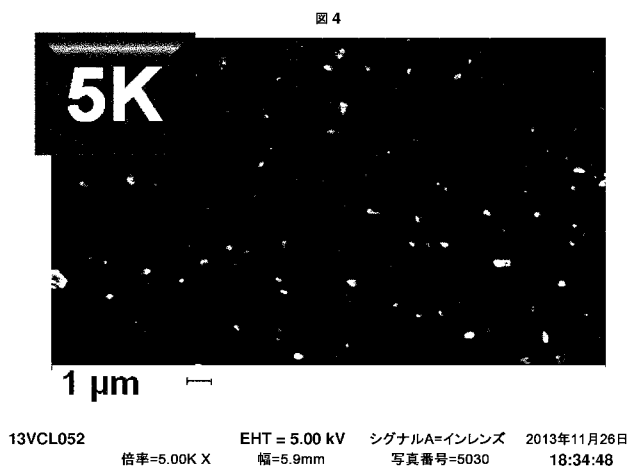
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/067855

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09K11/02 C09K11/64 C09K11/77
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2009/115435 A1 (RHODIA OPERATIONS [FR]; BUISSETTE VALERIE [FR]; LE-MERCIER THIERRY [FR] 24 September 2009 (2009-09-24) cited in the application claims 1-16; figures 1-6; examples 1-6 -----	1-23
Y	US 4 257 676 A (GREUBEL WALDEMAR ET AL) 24 March 1981 (1981-03-24) column 2, line 23 - column 4, line 63 -----	1-23
Y	WO 2008/074869 A1 (CT ANGEWANDTE NANOTECH CAN [DE]; HAASE MARKUS [DE]) 26 June 2008 (2008-06-26) claims 1-17 -----	1-23
Y	US 2004/166038 A1 (BRAUNE BERT [DE] ET AL) 26 August 2004 (2004-08-26) claims 1-12 -----	1-23
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 September 2015

Date of mailing of the international search report

05/10/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kövecz, Monika

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/067855

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6 875 372 B1 (HAMPDEN-SMITH MARK J [US] ET AL) 5 April 2005 (2005-04-05) column 35, line 24 - line 62 -----	1-23
Y	WO 2007/109734 A2 (ULTRADOTS INC [US]; VARADARAJAN JOHN [US]; RESAN MIRNA [US]; WU FANXIN) 27 September 2007 (2007-09-27) claims 1-21 -----	1-23
Y	WO 2006/118543 A1 (AGENCY SCIENCE TECH & RES [SG]; HAN MINGYONG [SG]; WANG FUKU [SG]) 9 November 2006 (2006-11-09) paragraphs [0014], [0070] -----	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/067855

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009115435 A1	24-09-2009	CA 2716595 A1 CN 101978022 A EP 2265690 A1 FR 2928912 A1 JP 5356497 B2 JP 2011517466 A KR 20100119891 A KR 20130020926 A US 2011068303 A1 WO 2009115435 A1	24-09-2009 16-02-2011 29-12-2010 25-09-2009 04-12-2013 09-06-2011 11-11-2010 04-03-2013 24-03-2011 24-09-2009
US 4257676 A	24-03-1981	DE 2833926 A1 EP 0007645 A2 JP S5522794 A US 4257676 A	14-02-1980 06-02-1980 18-02-1980 24-03-1981
WO 2008074869 A1	26-06-2008	AT 541902 T AU 2007336190 A1 CN 101617000 A EP 1935948 A1 JP 2010513639 A RU 2009123451 A US 2010019204 A1 WO 2008074869 A1	15-02-2012 26-06-2008 30-12-2009 25-06-2008 30-04-2010 27-01-2011 28-01-2010 26-06-2008
US 2004166038 A1	26-08-2004	DE 102004003135 A1 JP 2004250710 A US 2004166038 A1	02-09-2004 09-09-2004 26-08-2004
US 6875372 B1	05-04-2005	US 6875372 B1 US 2005189517 A1	05-04-2005 01-09-2005
WO 2007109734 A2	27-09-2007	CN 101443431 A CN 103254896 A EP 2004775 A2 ES 2543717 T3 JP 2009530488 A US 2008014463 A1 US 2010055350 A1 WO 2007109734 A2	27-05-2009 21-08-2013 24-12-2008 21-08-2015 27-08-2009 17-01-2008 04-03-2010 27-09-2007
WO 2006118543 A1	09-11-2006	CN 101208605 A EP 1883820 A1 JP 2008540142 A US 2009042032 A1 WO 2006118543 A1	25-06-2008 06-02-2008 20-11-2008 12-02-2009 09-11-2006

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 9 K 11/56 (2006.01)		C 0 9 K 11/78		C P R
C 0 9 K 11/84 (2006.01)		C 0 9 K 11/56		C P K
C 0 9 K 11/82 (2006.01)		C 0 9 K 11/84		C P D
C 0 8 L 101/00 (2006.01)		C 0 9 K 11/82		
C 0 8 K 9/04 (2006.01)		C 0 8 L 101/00		
H 0 1 L 31/055 (2014.01)		C 0 8 K 9/04		
A 0 1 G 9/14 (2006.01)		H 0 1 L 31/04	6 2 2	
		A 0 1 G 9/14		S

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NL,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(72)発明者 ル - メルシエ , ティエリー

フランス国 エフ - 9 3 1 1 0 ロニー - スー - ボワ , リュ デュ ラアン 1 2

F ターム(参考) 2B029 EB01 EC09

4H001 CA02 CA04 CC13 XA08 XA12 XA13 XA20 XA25 XA38 XA56

YA25 YA27 YA30 YA39 YA60 YA63 YA64 YA65 YA66 YA70

YB32

4J002 BB061 BD021 BD121 BG021 CF001 CG001 CL001 DB006 FB236 FD206

GC00

5F151 HA17