

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-203147

(P2017-203147A)

(43) 公開日 平成29年11月16日(2017.11.16)

| (51) Int.Cl. | | | F I | | | テーマコード (参考) | | |
|--------------|-------------|------------------|------|------|---|-------------|--|--|
| C09K | 9/00 | (2006.01) | C09K | 9/00 | D | 2G065 | | |
| G01J | 1/50 | (2006.01) | G01J | 1/50 | | | | |
| C09K | 3/00 | (2006.01) | C09K | 3/00 | Y | | | |
| G01J | 1/02 | (2006.01) | G01J | 1/02 | G | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 21 O L 外国語出願 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2016-203879 (P2016-203879)
 (22) 出願日 平成28年10月17日 (2016.10.17)
 (31) 優先権主張番号 20165392
 (32) 優先日 平成28年5月9日 (2016.5.9)
 (33) 優先権主張国 フィンランド (F1)

特許法第30条第2項適用申請有り ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8 (18), pp 11592-11602

(71) 出願人 513323128
 トゥルン イリオピスト
 フィンランド国 エフアイ - 2001
 4 トゥルン イリオピスト、イリオピスト
 トンメキ
 (74) 代理人 100120891
 弁理士 林 一好
 (74) 代理人 100165157
 弁理士 芝 哲央
 (74) 代理人 100205659
 弁理士 齋藤 拓也
 (74) 代理人 100126000
 弁理士 岩池 満
 (74) 代理人 100185269
 弁理士 小菅 一弘

最終頁に続く

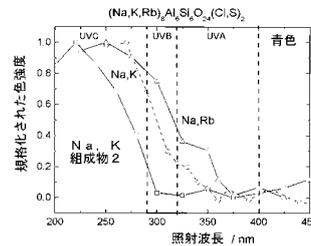
(54) 【発明の名称】 紫外線を検出するための合成材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 紫外線の強度を測定するための、材料、紫外線検知材料、デバイス、該材料の使用、及び方法の提供

【解決手段】 $(M')_8(M''M''')_6O_{24}(X,S)_2$; $M''M'''$ によって表される材料。(M' は1族から選択された異なるアルカリ金属の少なくとも2つの単原子カチオンの組合せ; M'' は13族から選択された元素、又は3~12族のいずれかから選択された遷移元素の3個単原子カチオン、或はそれらカチオンの任意の組合せ; M''' は14族から選択された元素の単原子カチオン、又はそれらカチオンの任意の組合せ; X は16族から選択された元素のアニオン、或はF、Cl、Br、及びIから選択された元素のアニオン、又はそれらアニオンの任意の組合せ; M''M''' は希土類金属から若しくは遷移金属から選択された元素のドーパントカチオン、又はそれらカチオンの任意の組合せ)

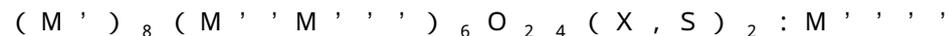
【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の式 (I) によって表される材料であって、



式 (I)

式中、

M' は、元素の I U P A C 周期表の 1 族から選択された異なるアルカリ金属の少なくとも 2 つの単原子カチオンの組合せを表し、

M'' は、元素の I U P A C 周期表の 1 3 族から選択された元素、又は、元素の I U P A C 周期表の 3 ~ 1 2 族のいずれかから選択された遷移元素の 3 価単原子カチオン、或は、それらカチオンの任意の組合せを表し、

M''' は、元素の I U P A C 周期表の 1 4 族から選択された元素の単原子カチオン、又はそれらカチオンの任意の組合せを表し、

X は、元素の I U P A C 周期表の 1 6 族から選択された元素のアニオン、又はそれらアニオンの任意の組合せを表し、或は、X は、F、Cl、Br、及び I から成る群から選択された元素のアニオン、又はそれらアニオンの任意の組合せを表し、

M'''' は、元素の I U P A C 周期表の希土類金属から若しくは元素の I U P A C 周期表の遷移金属から選択された元素のドーパントカチオン、又はそれらカチオンの任意の組合せを表すか、或は、M'''' は存在しない、
材料。

10

20

【請求項 2】

M' は、元素の I U P A C 周期表の 1 族から選択された異なるアルカリ金属の少なくとも 2 つの単原子カチオンの組合せを表し、前記組合せは、最大で 6 6 m o l - % の N a の単原子カチオンを含む、請求項 1 記載の材料。

【請求項 3】

M' は、L i、N a、K、及び R b から成る群から選択された異なるアルカリ金属の少なくとも 2 つの単原子カチオンの組合せを表す、請求項 1 または 2 に記載の材料。

【請求項 4】

M' は、N a の単原子カチオンと、L i の単原子カチオン、K の単原子カチオン及び / 又は R b の単原子カチオンとの組合せを表す、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の材料。

30

【請求項 5】

M'' は、A l 及び G a から成る群から選択された金属の 3 価単原子カチオン、又はそれらカチオンの組合せを表す、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の材料。

【請求項 6】

M'' は、B の 3 価単原子カチオンを表す、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の材料。

【請求項 7】

M''' は、S i 及び G e から成る群から選択された元素の単原子カチオン、又はそれらカチオンの組合せを表す、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の材料。

40

【請求項 8】

X は、O、S、S e、及び T e から成る群から選択された元素のアニオン、又はそれらアニオンの任意の組合せを表す、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の材料。

【請求項 9】

M'''' は、E u 及び T b から成る群から選択された元素のカチオン、又はそれらカチオンの組合せを表す、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の材料。

【請求項 10】

M'''' は、T i、V、C r、M n、F e、C o、N i、C u、及び Z n から成る群から選択された元素のカチオン、又はそれらカチオンの任意の組合せを表す、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の材料。

50

【請求項 1 1】

M' は、Na、K、及びRbから成る群から選択された異なるアルカリ金属の少なくとも2つの単原子カチオンの組合せを表し、前記組合せは、前記材料の所定の吸収端をもたらすように選択される、請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載の材料。

【請求項 1 2】

前記材料は、紫外線への曝露によって色を変えるように構成され、前記材料の前記色の強度と前記紫外線の強度との間の相関が、以下の式 1 に基づいて計算され、

$$y = A_1 \times e^{(x / t_1)} + y_0$$

式 1

式中、パラメータは以下の意味を有する：

y = 色強度（黒色のパーセント）、

A₁ = 色の振幅、

x = UVA、UVB、及び/又はUVCに関する、日光又はUVランプ出力 [%] のUVインデックス値、

t₁ = 色の成長定数、

y₀ = 色の初期オフセット、

請求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載の材料。

【請求項 1 3】

前記材料は、(Na, K)₈Al₆Si₆O₂₄(Cl, S)₂、(Na, Rb)₈Al₆Si₆O₂₄(Cl, S)₂、(Na, K, Rb)₈Al₆Si₆O₂₄(Cl, S)₂、(Na, K)₈Al₆Si₆O₂₄(Cl, S)₂:Eu、(Na, K)₈Al₆Si₆O₂₄(Cl, S)₂:Tb、(Li, K)₈Al₆Si₆O₂₄(Cl, S)₂、(Li, Rb)₈Al₆Si₆O₂₄(Cl, S)₂、(Li, K, Rb)₈Al₆Si₆O₂₄(Cl, S)₂、及び(Li, Na, K, Rb)₈Al₆Si₆O₂₄(Cl, S)₂ から成る群から選択される、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載の材料。

【請求項 1 4】

紫外線検知材料であって、前記材料が請求項 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の材料であることを特徴とする紫外線検知材料。

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 1 3 又は請求項 1 4 のいずれか 1 項に記載の材料を含むことを特徴とするデバイス。

【請求項 1 6】

前記デバイスは、紫外線センサ、紫外線検出器、又は紫外線インジケータである、請求項 1 5 記載のデバイス。

【請求項 1 7】

紫外線の存在を示すための、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の材料の使用。

【請求項 1 8】

前記紫外線は、紫外線 A 波、紫外線 B 波及び/又は紫外線 C 波である、請求項 1 7 記載の使用法。

【請求項 1 9】

請求項 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の材料の、セキュリティ・デバイス内での使用。

【請求項 2 0】

紫外線の強度を測定する方法であって、

a) 請求項 1 ~ 1 3 又は請求項 1 4 のいずれか 1 項に記載の材料を準備するステップと、

b) ステップ a) において準備された前記材料を紫外線にさらすステップと、

c) 前記紫外線によって引き起される前記材料の色の変化を測定するステップと、

d) 前記材料の前記色を、前記紫外線の強度と前記材料の前記色との相関を示す基準と比較するステップと、

を含む方法。

10

20

30

40

50

【請求項 21】

ステップ c) は前記材料の前記色の前記変化を視覚的に測定するステップを含む、請求項 20 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、紫外線の強度を測定するための、材料、紫外線検知材料、デバイス、該材料の使用、及び方法に関する。

【背景技術】

【0002】

紫外 (UV: ultraviolet) 照射の増加するレベルは、日光によるものでも日焼け用紫外線装置によるものであっても、皮膚がん、皮膚の他の疾患並びに皮膚の老化の可能性を高める悪影響を有する。従って、いつ紫外線からの遮蔽を求めるか、又はいつ日焼け止めクリームを塗るか又は塗り直すかを知ることが重要である。

【0003】

UV 曝露によって色が変わる UV に反応するフォトクロミック有機分子を使用することができる。近年、太陽 UV 線のレベルを示すのに使用できる UV インジケータ・プレスレット及びカードなどのデバイスが存在している。これらは、スピロオキサジン、スピロピラン、フルギド、フルギミド、ビスイミダゾール及びピオロゲン誘導体などの有機分子をベースとするものである。通常、これらの材料からの色は、UV 曝露が取り除かれると薄くなるので、再使用可能なインジケータとなるが、それらのうちの幾つかは使い捨て用である。しかし、多くの再使用可能なフォトクロミック分子は、寿命が短く、それゆえに、長過ぎる又は強過ぎる UV 曝露の後に、それらの機能を失う可能性がある。しかし、スピロオキサジンは、2～3年間持続することができる。スピロオキサジンの欠点はそれらの高価格である。この高価格及び短寿命が、フォトクロミック UV インジケータ・デバイスにおけるこれらの材料の有用性を減らす。

【0004】

従って、本発明者等は、長期間安定な安価な紫外線検知材料に対する必要性を認識した。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、新しい種類の材料及びその使用法を提供することである。さらに、本発明の目的は、紫外線検知材料及びその使用法を提供することである。さらに、本発明の目的は、デバイスを提供することである。さらに、本発明の目的は、紫外線の強度を測定する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明による材料は、請求項 1 に記載の材料によって特徴付けられる。

【0007】

本発明による紫外線検知材料は、請求項 14 に記載の材料によって特徴付けられる。

【0008】

本発明によるデバイスは、請求項 15 に記載のデバイスによって特徴付けられる。

【0009】

本発明による材料の使用法は、請求項 17 又は請求項 19 に記載の使用法によって特徴付けられる。

【0010】

本発明による方法は、請求項 20 に記載の方法によって特徴付けられる。

【0011】

添付の図面は、本発明のさらなる理解を与えるために含まれ、本明細書の一部を構成

10

20

30

40

50

するものであり、本発明の実施形態を示し、本説明と共に本発明の原理を説明するのに役立つ。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】実施例5の試験結果を開示する。

【図2】実施例6の試験結果を開示する。

【図3a】実施例7の試験結果を開示する。

【図3b】実施例7の試験結果を開示する。

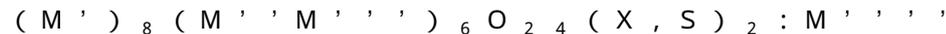
【図4】実施例8の試験結果を開示する。

【発明を実施するための形態】

10

【0013】

本発明は、以下の式(I)によって表される材料に関する。



式(I)

式中、

M'は、元素のIUPAC周期表の1族から選択された異なるアルカリ金属の少なくとも2つの単原子カチオンの組合せを表し、

M''は、元素のIUPAC周期表の13族から選択された元素、又は、元素のIUPAC周期表の3~12族のいずれかから選択された遷移元素の3価単原子カチオン、或は、それらカチオンの任意の組合せを表し、

20

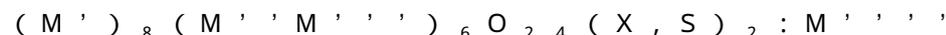
M'''は、元素のIUPAC周期表の14族から選択された元素の単原子カチオン、又はそれらカチオンの任意の組合せを表し、

Xは、元素のIUPAC周期表の16族から選択された元素のアニオン、又はそれらアニオンの任意の組合せを表し、

M''''は、元素のIUPAC周期表の希土類金属から若しくは元素のIUPAC周期表の遷移金属から選択された元素のドーパントカチオン、又はそれらカチオンの任意の組合せを表すか、或は、M''''は存在しない。

【0014】

本発明はさらに、以下の式(I)によって表される材料に関する。



式(I)

式中、

M'は、元素のIUPAC周期表の1族から選択されたアルカリ金属の単原子カチオン、又はそれらカチオンの任意の組合せを表し、

M''は、元素のIUPAC周期表の13族から選択された元素、又は、元素のIUPAC周期表の3~12族のいずれかから選択された遷移元素の3価単原子カチオン、或は、それらカチオンの任意の組合せを表し、

M'''は、元素のIUPAC周期表の14族から選択された元素の単原子カチオン、又はそれらカチオンの任意の組合せを表し、

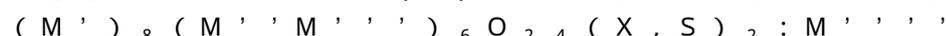
Xは、元素のIUPAC周期表の16族から選択された元素のアニオン、又はそれらアニオンの任意の組合せを表し、

40

M''''は、元素のIUPAC周期表の希土類金属から若しくは元素のIUPAC周期表の遷移金属から選択された元素のドーパントカチオン、又はそれらカチオンの任意の組合せを表すか、或は、M''''は存在しない。

【0015】

本発明はさらに、以下の式(I)によって表される材料に関する。



式(I)

式中、

M'は、元素のIUPAC周期表の1族から選択された異なるアルカリ金属の少なくとも

50

も2つの単原子カチオンの組合せを表し、

M' は、元素のIUPAC周期表の13族から選択された元素、又は、元素のIUPAC周期表の3～12族のいずれかから選択された遷移元素の3価単原子カチオン、或は、それらカチオンの任意の組合せを表し、

M'' は、元素のIUPAC周期表の14族から選択された元素の単原子カチオン、又はそれらカチオンの任意の組合せを表し、

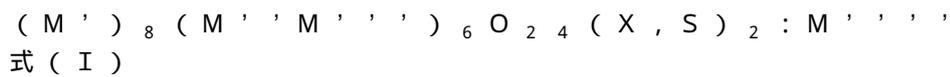
Xは、元素のIUPAC周期表の16族から選択された元素のアニオン、又はそれらアニオンの任意の組合せを表し、或は、Xは、F、Cl、Br、及びIから成る群から選択された元素のアニオン、又はそれらアニオンの任意の組合せを表し、

M''' は、元素のIUPAC周期表の希土類金属から若しくは元素のIUPAC周期表の遷移金属から選択された元素のドーパントカチオン、又はそれらカチオンの任意の組合せを表すか、或は、M''' は存在しない。

10

【0016】

本発明はさらに、以下の式(I)によって表される材料に関する。



式中、

M' は、元素のIUPAC周期表の1族から選択されたアルカリ金属の単原子カチオン、又はそれらカチオンの任意の組合せを表し、

M'' は、元素のIUPAC周期表の13族から選択された元素、又は、元素のIUPAC周期表の3～12族のいずれかから選択された遷移元素の3価単原子カチオン、或は、それらカチオンの任意の組合せを表し、

20

M''' は、元素のIUPAC周期表の14族から選択された元素の単原子カチオン、又はそれらカチオンの任意の組合せを表し、

Xは、元素のIUPAC周期表の16族から選択された元素のアニオン、又はそれらアニオンの任意の組合せを表し、或は、Xは、F、Cl、Br、及びIから成る群から選択された元素のアニオン、又はそれらアニオンの任意の組合せを表し、

M'''' は、元素のIUPAC周期表の希土類金属から若しくは元素のIUPAC周期表の遷移金属から選択された元素のドーパントカチオン、又はそれらカチオンの任意の組合せを表すか、或は、M'''' は存在しない。

30

【0017】

一実施形態において、M' は、Na、Li、K、及びRbから成る群から選択されたアルカリ金属の単原子カチオン、又はそれらカチオンの任意の組合せを表す。一実施形態において、M' は、Li、K、及びRbから成る群から選択されたアルカリ金属の単原子カチオン、又はそれらカチオンの任意の組合せを表す。

【0018】

一実施形態において、M' は、元素のIUPAC周期表の1族から選択されたアルカリ金属の単原子カチオン、又はそれらカチオンの任意の組合せを表し、但し、M' はNa単独の単原子カチオンを表さない。

【0019】

材料は合成材料である。即ち、材料は合成によって調製される。本発明は、以下の式(I)によって表される合成材料に関する。

40



式中、

M' は、元素のIUPAC周期表の1族から選択された異なるアルカリ金属の少なくとも2つの単原子カチオンの組合せを表し、

M'' は、元素のIUPAC周期表の13族から選択された元素、又は、元素のIUPAC周期表の3～12族のいずれかから選択された遷移元素の3価単原子カチオン、或は、それらカチオンの任意の組合せを表し、

50

M' ' ' は、元素の I U P A C 周期表の 1 4 族から選択された元素の単原子カチオン、又はそれらカチオンの任意の組合せを表し、

X は、元素の I U P A C 周期表の 1 6 族から選択された元素のアニオン、又はそれらアニオンの任意の組合せを表し、

M' ' ' ' は、元素の I U P A C 周期表の希土類金属から若しくは元素の I U P A C 周期表の遷移金属から選択された元素のカチオン、又はそれらカチオンの任意の組合せを表すか、或は、M' ' ' ' は存在しない。

【 0 0 2 0 】

本明細書において、別に明記しない限り、語句「単原子イオン」は単原子から成るイオンであると理解されるべきである。イオンが 1 つより多くの原子を含む場合、これらの原子が同じ元素であっても、多原子イオンとして理解されるべきである。従って、本明細書において、別に明記しない限り、語句「単原子カチオン」は単原子から成るカチオンであると理解されるべきである。

10

【 0 0 2 1 】

ハックマナイトは、方ソーダ石材料の 1 変種であり、 $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Cl}, \text{S})_2$ の化学式を有する天然鉱物である。本発明者等は、驚いたことに、合成ハックマナイトをベースとする、紫外線の検出を可能にする材料を調製することができることを見出した。本発明者等は、驚いたことに、この合成材料は、紫外線にさらされる結果として、検知又は検出される放射の放射照度に比例する色強度を示すことの技術的効果を有することを見出した。本発明者等はさらに、この材料は、紫外線がない状態で色を変えないという付加的な有用性を有し、従って、紫外線が存在するかどうかを示すのに使用することができることを見出した。従って、この材料は、例えば、日焼けを起こす紫外線 B 波及び紫外線 C 波の量を検出し、示すのに使用することができる。

20

【 0 0 2 2 】

紫外光は、 10 nm (30 PHz) から 400 nm (750 THz) までの波長を有する電磁放射である。紫外線 (UVR) の電磁スペクトルは、ISO 標準 ISO 21348 によって推奨される、紫外線 A (UVA)、紫外線 B (UVB)、紫外線 C (UVC) を含んだ幾つかの範囲にさらに分割することができる。UVA の波長は一般に $315 \sim 400\text{ nm}$ であると考えられ、UVB の波長は一般に $280 \sim 320\text{ nm}$ ($280 - 320$) であると考えられ、UVC の波長は一般に $100 \sim 290\text{ nm}$ であると考えられている。

30

【 0 0 2 3 】

一実施形態において、紫外線は、紫外線 A 波、紫外線 B 波及び / 又は紫外線 C 波を含む。一実施形態において、紫外線は、紫外線 A 波、紫外線 B 波及び / 又は紫外線 C 波から構成される。一実施形態において、紫外線は、紫外線 A 波、紫外線 B 波及び / 又は紫外線 C 波である。

【 0 0 2 4 】

一実施形態において、M' は、元素の I U P A C 周期表の 1 族から選択された異なるアルカリ金属の少なくとも 2 つの単原子カチオンの組合せを表し、ここでこの組合せは、最大で 66 モルパーセント ($\text{mol } \%$) の Na の単原子カチオンを含む。一実施形態において、M' は、元素の I U P A C 周期表の 1 族から選択された異なるアルカリ金属の少なくとも 2 つの単原子カチオンの組合せを表し、ここでこの組合せは、最大で 50 $\text{mol } \%$ の Na の単原子カチオンを含む。一実施形態において、M' は、元素の I U P A C 周期表の 1 族から選択された異なるアルカリ金属の少なくとも 2 つの単原子カチオンの組合せを表し、ここでこの組合せは、最大で 40 $\text{mol } \%$ の Na の単原子カチオン、又は最大で 30 $\text{mol } \%$ の Na の単原子カチオン、又は最大で 20 $\text{mol } \%$ の Na の単原子カチオンを含む。

40

【 0 0 2 5 】

一実施形態において、M' は、元素の I U P A C 周期表の 1 族から選択された異なるアルカリ金属の少なくとも 2 つの単原子カチオンの組合せを表し、ここでこの組合せは、0

50

～98mol %のNaの単原子カチオンを含む。一実施形態において、M'は、元素のIUPAC周期表の1族から選択された異なるアルカリ金属の少なくとも2つの単原子カチオンの組合せを表し、ここでこの組合せは、0～100mol %のKの単原子カチオンを含む。一実施形態において、M'は、元素のIUPAC周期表の1族から選択された異なるアルカリ金属の少なくとも2つの単原子カチオンの組合せを表し、ここでこの組合せは、0～100mol %のRbの単原子カチオンを含む。一実施形態において、M'は、元素のIUPAC周期表の1族から選択された異なるアルカリ金属の少なくとも2つの単原子カチオンの組合せを表し、ここでこの組合せは、0～100mol %のLiの単原子カチオンを含む。

【0026】

一実施形態において、M'は、Li、Na、K、及びRbから成る群から選択された異なるアルカリ金属の少なくとも2つの単原子カチオンの組合せを表す。一実施形態において、M'は、Li、Na、K、及びRbから成る群から選択された異なるアルカリ金属の2つの単原子カチオンの組合せを表す。一実施形態において、M'は、Li、Na、K、及びRbから成る群から選択された異なるアルカリ金属の3つの単原子カチオンの組合せを表す。一実施形態において、M'は、Li、Na、K、及びRbの単原子カチオンの組合せを表す。

【0027】

一実施形態において、M'は、Naの単原子カチオンと、Liの単原子カチオン、Kの単原子カチオン及び/又はRbの単原子カチオンとの組合せを表す。一実施形態において、M'は、Naの単原子カチオンと、Kの単原子カチオン又はRbの単原子カチオンとの組合せを表す。一実施形態において、M'は、Naの単原子カチオンと、Kの単原子カチオン及びRbの単原子カチオンとの組合せを表す。

【0028】

一実施形態において、M'は、Naの単原子カチオンとKの単原子カチオンとの組合せ、又は、Naの単原子カチオンとRbの単原子カチオンとの組合せ、又は、Kの単原子カチオンとRbの単原子カチオンとの組合せ、又は、Naの単原子カチオン、Kの単原子カチオン及びRbの単原子カチオンの組合せ、又は、Kの単原子カチオンとRbの単原子カチオンとの組合せ、を表す。

【0029】

一実施形態において、M'は、Liの単原子カチオンとNaの単原子カチオンとの組合せ、又は、Liの単原子カチオンとKの単原子カチオンとの組合せ、又は、Liの単原子カチオンとRbの単原子カチオンとの組合せ、又は、Liの単原子カチオン、Kの単原子カチオン、及びRbの単原子カチオンの組合せ、又は、Liの単原子カチオン、Naの単原子カチオン、Kの単原子カチオン及びRbの単原子カチオンの組合せ、を表す。

【0030】

一実施形態において、M'は、Liの単原子カチオンを表す。一実施形態において、M'は、Kの単原子カチオンを表す。一実施形態において、M'は、Rbの単原子カチオンを表す。

【0031】

元素のIUPAC周期表の1族から選択された異なるアルカリ金属の少なくとも2つの単原子カチオンの組合せは、紫外線A波、紫外線B波及び/又は紫外線C波に敏感な材料の調製を可能にする効果を有する。この組合せは、紫外線A波、紫外線B波及び紫外線C波のうち少なくとも1つの存在、又は紫外線A波、紫外線B波及び紫外線C波の全ての存在、を示すことができる材料の調製を可能にする効果を有する。

【0032】

一実施形態において、M''は、Al及びGaから成る群から選択された金属の3個単原子カチオン、又はそれらカチオンの組合せを表す。

【0033】

一実施形態において、M''は、Bの3個単原子カチオンを表す。

10

20

30

40

50

【0034】

一実施形態において、M' ' 'は、Si及びGeから成る群から選択された元素の単原子カチオン、又はそれらカチオンの組合せを表す。

【0035】

一実施形態において、Xは、F、Cl、Br、及びIから成る群から選択された元素のアニオン、又はそれらアニオンの任意の組合せを表す。

【0036】

一実施形態において、Xは、O、S、Se、及びTeから成る群から選択された元素のアニオン、又はそれらアニオンの任意の組合せを表す。

【0037】

一実施形態において、材料は、式(I)によって表され、ここで、M' ' 'は存在しない。この実施形態において、材料はドーブされない。

【0038】

一実施形態において、材料は、少なくとも1つの希土類金属イオン及び/又は少なくとも1つの遷移金属イオンによってドーブされる。一実施形態において、材料は、少なくとも1つの希土類金属イオン及び少なくとも1つの遷移金属イオンによってドーブされる。一実施形態において、材料は、少なくとも1つの希土類金属イオン又は少なくとも1つの遷移金属イオンによってドーブされる。

【0039】

一実施形態において、材料は、式(I)によって表され、ここで、M' ' 'は、元素のIUPAC周期表の希土類金属から、又は元素のIUPAC周期表の遷移金属から選択された元素のカチオン、或はそれらカチオンの任意の組合せを表す。

【0040】

一実施形態において、M' ' 'は、Eu及びTbから成る群から選択された元素のカチオン、又はそれらカチオンの組合せを表す。一実施形態において、M' ' 'は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、及びZnから成る群から選択された元素のカチオン、又はそれらカチオンの任意の組合せを表す。

【0041】

一実施形態において、M' は、Li、Na、K、及びRbから成る群から選択された異なるアルカリ金属の少なくとも2つの単原子カチオンの組合せを表し、ここで、この組合せは、材料に対して所定の吸収端をもたらすように選択される。この明細書において、別に明記しない限り、語句「吸収端」は、それを越えるエネルギーで材料が色を変えることになるエネルギー閾値であると理解されるべきである。

【0042】

一実施形態において、材料は紫外線への曝露によって色を変えるように構成され、ここで、材料の色の強度と紫外線の強度との間の相関は、以下の式1に基づいて計算される：

$$y = A1 \times e^{(x/t1)} + y0$$

式1

式中、パラメータは以下の意味を有する：

y = 色強度 (黒色のパーセント)

A1 = 色の振幅

x = UVA、UVB、及び/又はUVCに関する、日光又はUVランプ出力 [%]のUVインデックス値

t1 = 色の成長定数

y0 = 色の初期オフセット。

【0043】

上記の式1に基づいて、放射強度は、色強度から次のように計算することができる：

$$x = t1 \times [\ln(y - y0) - \ln A1]$$

【0044】

一実施形態において、日光のUVIの検出に関して、A1 = -1 ~ -15、t1 = -3

10

20

30

40

50

0 ~ - 5、及び $y_0 = 5 \sim 20$ である。

【0045】

一実施形態において、UVAの検出に関して、 $A_1 = -1.5 \sim -0.1$ 、 $t_1 = -30 \sim -10$ 、及び $y_0 = 9.5 \sim 10.5$ である。

【0046】

一実施形態において、UVBの検出に関して、 $A_1 = -3.0 \sim -1.8$ 、 $t_1 = -450 \sim -20$ 、及び $y_0 = 11 \sim 13$ である。

【0047】

一実施形態において、UVCの検出に関して、 $A_1 = -3.0 \sim -1.8$ 、 $t_1 = -200 \sim -15$ 、及び $y_0 = 12 \sim 13$ である。

10

【0048】

元素のIUPAC周期表の1族から選択された異なるアルカリ金属の少なくとも2つの単原子カチオンの組合せの変化は、紫外線A波、紫外線B波及び/又は紫外線C波を検出するように調節することができる材料を調製することを可能にする。

【0049】

一実施形態において、材料は、 $(Na, K)_8 Al_6 Si_6 O_{24} (Cl, S)_2$ 、 $(Na, Rb)_8 Al_6 Si_6 O_{24} (Cl, S)_2$ 、 $(Na, K, Rb)_8 Al_6 Si_6 O_{24} (Cl, S)_2$ 、 $(Na, K)_8 Al_6 Si_6 O_{24} (Cl, S)_2 : Eu$ 、 $(Na, K)_8 Al_6 Si_6 O_{24} (Cl, S)_2 : Tb$ 、 $(Li, K)_8 Al_6 Si_6 O_{24} (Cl, S)_2$ 、 $(Li, Rb)_8 Al_6 Si_6 O_{24} (Cl, S)_2$ 、 $(Li, K, Rb)_8 Al_6 Si_6 O_{24} (Cl, S)_2$ 、及び $(Li, Na, K, Rb)_8 Al_6 Si_6 O_{24} (Cl, S)_2$ から成る群から選択される。

20

【0050】

一実施形態において、材料は、Norrbö 他 (Norrbö, I.; Gluchowski, P.; Paturi, P.; Sinkkonen, J.; Lastusaari, M., 「Persistent Luminescence of Tenebrescent $Na_8 Al_6 Si_6 O_{24} (Cl, S)_2 : Multifunctional Optical Markers$ 」 Inorg. Chem. 2015, 54, 7717-7724) による反応により、出発材料として化学量論的量のゼオライトA及び $Na_2 SO_4$ 、並びに $LiCl$ 、 $NaCl$ 、 KCl 及び/又は $RbCl$ を用いて合成される。上記の引用は Armstrong & Weller (Armstrong, J. A.; Weller, J. A. 「Structural Observation of Photochromism」 Chem. Commun. 2006, 1094-1096) に基づくものである。場合により使用される少なくとも1つのドーパントは、 $Eu_2 O_3$ 又は $Tb_4 O_7$ などの酸化物として加えられる。材料は次のように調製することができる。初めにゼオライトAを500 で1時間乾燥させる。次に初期混合物を空气中850 で48時間加熱する。次に生成物を室温に至るまで放冷し、粉碎する。最後に、生成物を、12% H_2 + 88% N_2 の気流雰囲気下で、850 で2時間、再加熱する。調製されたままの材料を水で洗浄し、あらゆる過剰 $LiCl$ / $NaCl$ / KCl / $RbCl$ の不純物を除去する。純度は、粉末X線回折測定によって確かめることができる。

30

40

【0051】

本発明はさらに、本明細書において説明する1つ又はそれ以上の実施形態による材料である紫外線検知材料に関する。本発明はさらに、本明細書において説明する1つ又はそれ以上の実施形態による材料を含む紫外線検知材料に関する。

【0052】

本発明はさらに、本明細書において説明する1つ又はそれ以上の実施形態による材料を含むデバイスに関する。一実施形態において、このデバイスは紫外線センサ、紫外線検出器、又は紫外線インジケータである。

【0053】

紫外線インジケータは、例えば、スキนครリーム又は日焼け止めのボトルのラベルのな

50

かに付けることができ、ここで、色の変化がユーザに、日焼け防止の塗布について注意を喚起することになる。本材料は、外出する前に、居住者に、紫外線強度に関して注意を喚起するように、例えば、窓の外側に用いることができる。本材料はまた、粉末として、プラスチックボトル、ステッカー、ガラス及び、UVインジケータを備えるべき同様の製品の製造のために使用される原料の中に混合することもできる。これは、製品自体にUVインジケータを提供する。本材料を含む製品はまた宝飾品と考えることもできる。本材料は、日陰によって校正されるメータの表示部として使用することができる。

【0054】

本発明はさらに、紫外線の存在を表示するための、本発明による材料の使用法に関する。一実施形態において、紫外線は、紫外線A波、紫外線B波及び/又は紫外線C波である。

10

【0055】

本発明はさらに、本発明による材料の、セキュリティ・デバイス内での使用法に関する。一実施形態において、セキュリティ・デバイスは、糸、箔及びホログラムから成る群から選択される。一実施形態において、セキュリティ・デバイスはインクである。一実施形態において、セキュリティ・デバイスは、銀行券、パスポート又は身分証明書の上に使用される。

【0056】

本発明はさらに、紫外線の強度を測定する方法であって、

a) 本明細書において説明する1つ又はそれ以上の実施形態による材料を準備するステップと、

20

b) ステップa)において準備された材料を紫外線にさらすステップと、

c) 紫外線にさらされた結果としての材料の色の変化を測定するステップと、

d) 材料の色を、紫外線の強度と材料の色との相関を示す基準と比較するステップと、を含む方法に関する。

【0057】

一実施形態において、ステップc)は、材料の色の変化を視覚的に測定するステップを含む。

【0058】

基準は、例えば、紫外線の強度と材料の色の強度との間の相関を示すカード又は類似物とすることができる。一実施形態において、材料の色の強度はUVインデックスの値を示すのに使用される。一実施形態において、材料の色の強度と紫外線の強度との間の相関は、以下の式1に基づいて計算される：

30

$$y = A_1 \times e^{(x / t_1)} + y_0$$

式1

式中、パラメータは以下の意味を有する：

y = 色強度 (黒色のパーセント)

A₁ = 色の振幅

x = UVA、UVB、及び/又はUVCに関する、日光又はUVランプ出力 [%] のUVインデックス値

40

t₁ = 色の成長定数

y₀ = 色の初期オフセット。

【0059】

以上に説明した本発明の実施形態は、お互いに任意の組合せにおいて用いることができる。幾つかの実施形態を組み合わせて、本発明のさらに別の実施形態を形成することができる。本発明が関連する材料、デバイス、使用法、又は方法は、以上に説明した本発明の少なくとも1つの実施形態を含むことができる。

【0060】

本材料は、高いUVレベルにおいても安定性を示すと共に白色光による脱色を示す低価格材料であることの付加的な有用性を有する。

50

【0061】

本材料は、UV放射が存在しない状態では色を変えないという付加的な有用性を有する。

【0062】

本材料は、可視光又は加熱によって、その色を無色（白色）に戻す、即ち脱色することができ、それゆえに再使用が可能であるという付加的な有用性を有する。

【0063】

本材料は、紅斑作用スペクトルに忠実に従い、特に日焼けを引き起すUVB及びUVCをモニタすることを可能にするという付加的な有用性を有する。

【0064】

本材料は、日光による色強度を、UVインデックスの値を示すのに用いることができるという付加的な有用性を有する。

【実施例】

【0065】

次に、本発明の実施形態について詳細に言及することになり、その例を添付の図面に示す。

【0066】

以下の説明は、本発明の幾つかの実施形態を詳しく開示して、当業者が開示に基づいて本発明を利用することができるようにする。本明細書に基づいて多くのステップが当業者には明白となるので、実施形態の全てのステップを詳しく説明することはしない。

【0067】

実施例1 (Na, K)₈Al₆Si₆O₂₄(Cl, S)₂を調製する

式(Na, K)₈Al₆Si₆O₂₄(Cl, S)₂によって表される材料を以下のように調製した：0.7000gの乾燥させた(500で1時間)ゼオライトA、0.0600gのNa₂SO₄及び0.3067gのKClの粉末を混合した。混合物を空气中で48時間、850で加熱した。生成物を室温に至るまで放冷し、粉碎した。最後に、生成物を、12% H₂ + 88% N₂の気流雰囲気下で2時間、850で再加熱した。

【0068】

実施例2 (Na, Rb)₈Al₆Si₆O₂₄(Cl, S)₂を調製する

式(Na, Rb)₈Al₆Si₆O₂₄(Cl, S)₂によって表される材料を以下のように調製した：0.7000gの乾燥させた(500で1時間)ゼオライトA、0.0600gのNa₂SO₄及び0.4957gのRbClの粉末を混合した。混合物を空气中で48時間、850で加熱した。生成物を室温に至るまで放冷し、粉碎した。最後に、生成物を、12% H₂ + 88% N₂の気流雰囲気下で2時間、850で再加熱した。

【0069】

実施例3 (Na, K)₈Al₆Si₆O₂₄(Cl, S)₂ (以後、「Na, K組成物2」と表す)を調製する

式(Na, K)₈Al₆Si₆O₂₄(Cl, S)₂によって表される材料を以下のように調製した：0.7000gの乾燥させた(500で1時間)ゼオライトA、0.0600gのNa₂SO₄及び0.1800gのNaCl及び0.0675gのKClの粉末を混合した。混合物を空气中で48時間、850で加熱した。生成物を室温に至るまで放冷し、粉碎した。最後に、生成物を、12% H₂ + 88% N₂の気流雰囲気下で2時間、850で再加熱した。

【0070】

実施例4 (Na, K)₈Al₆Si₆O₂₄(Cl, S)₂ : Euを調製する

式(Na, K)₈Al₆Si₆O₂₄(Cl, S)₂ : Euによって表される材料を以下のように調製した：0.7000gの乾燥させた(500で1時間)ゼオライトA、0.0600gのNa₂SO₄及び0.1800gのNaCl及び0.0675gのKClの粉末を、0.002gのEu₂O₃粉末と混合した。混合物を空气中で48時間、8

10

20

30

40

50

50 で加熱した。生成物を室温に至るまで放冷し、粉碎した。最後に、生成物を、12% H₂ + 88% N₂ の気流雰囲気下で2時間、850 で再加熱した。

【0071】

実施例5 実施例1、実施例2及び実施例3において調製した材料の試料の試験

実施例1、実施例2及び実施例3において調製した各々の材料の試料を、Varian Cary Eclipse 発光分光計を使用し、200nmと450nmの間の選択した波長で1分間照射することによって試験した。各照射後、試料ホルダを撮影し、照射部分と非照射部分をImageJプログラムで分析して色の強度を得た。次に、試料をもとの位置に戻し、次の波長で再照射した。このようにして得られた色強度を、着色のない場合にゼロの値が得られ、最も強い着色が1の値を与えるように、規格化した。この結果を図1に示すが、この図は調製した材料の着色の吸収端を示している。

10

【0072】

実施例6 実施例1、実施例2及び実施例4において調製した材料の試料の試験

実施例1、実施例2及び実施例4において調製した各々の材料の試料を、太陽シミュレータ・ランプ(LOT/QD LS0500)により、300W/m²と1200W/m²の間の種々の放射照度を用いて、1分間照射することによって試験した。放射照度は、手持ち型のSeaward Solar Survey 100型デバイスを使用して計測した。照射後、材料の反射スペクトルの変化を、600マイクロメートルの光ファイバに接続したAvantes AvaSpec 2084x14分光計によって計測した。反射率計測は、試料の20cm上方に配置した60Wの白熱電球による照明のもとで行った。このようにして得た反射率スペクトルを、可視波長範囲(400~700nm)にわたり、Origin 2015ソフトウェア(OriginLab)を用いて積分し、反射率の全変化を得た。この反射率値を、カーボンブラックに対して得た反射率値で割って、完全に黒い材料と比較した色強度を表す値を得た。例えば、(Na,K)₈Al₆Si₆O₂₄(Cl,S)₂に関する、色強度とUVインデックスの間の依存関係を次のように得た。

20

$$\text{色強度 [黒色の \%]} = -11.4 \times \exp(\text{UVインデックス} / -6.64) + 13.9$$

【0073】

この結果を図2に示すが、これは、調製した材料の色強度が日光の強度及びUVインデックスの関数であることを示している。

30

【0074】

実施例7 実施例1及び実施例2において調製した材料の試料の試験

実施例1及び実施例2において調製した各々の材料の試料を、Varian Cary Eclipse 発光分光計を使用して、UVA(330~350nm)、UVB(295~315nm)及びUVC(260~280nm)で照射することによって試験した。各照射後、試料ホルダを撮影し、照射部分と非照射部分をImageJプログラムで分析して色の強度を得た。この強度値を、カーボンブラックに対して得られた強度値で割って、完全に黒い材料と比較した色強度を表す値を得た。次に、試料をもとの位置に戻し、次の出力で再照射した。結果を図3a及び図3bに示すが、これらは調製した材料の色強度が、UVA、UVB及びUVCに関するUVランプの強度の関数であることを示している。(Na,Rb)₈Al₆Si₆O₂₄(Cl,S)₂に関する色強度を以下のように得た：

40

$$\text{色強度 [黒色の \%]} = -0.4 \times \exp(\text{UVAランプ出力} [\ \%] / -25.6) + 10.0$$

$$\text{色強度 [黒色の \%]} = -2.6 \times \exp(\text{UVBランプ出力} [\ \%] / -44.6) + 12.7$$

$$\text{色強度 [黒色の \%]} = -2.0 \times \exp(\text{UVCランプ出力} [\ \%] / -17.7) + 12$$

50

. 4

【0075】

実施例 8 実施例 1 において調製した材料の試料の試験

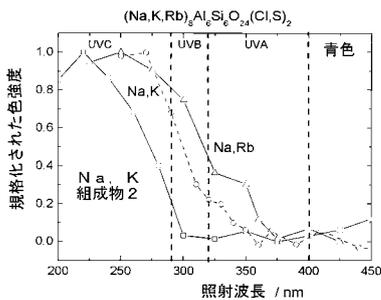
実施例 1 において調製した材料の試料を試験し、市販の紫外線 (UV) インジケータ・カード (Good Life Innovations Ltd / Colour Changing、UK) と比較した。試験手順は、上で実施例 5 において説明したのと同じであった。さらに、両方に関する紅斑作用スペクトルを、Webb, A. R., Slaper, H., Koepke, P and Schmalwieser, A. W., 「Know your standard: Clarifying the erythema action spectrum」Photochemistry and Photobiology 87 (2011) 483 - 486、に記載された手順に従って試験した。結果を図 4 に示すが、この図は、 $(Na, K)_8Al_6Si_6O_{24}(Cl, S)_2$ 及び市販の UV インジケータ・カードの着色の吸収端の比較、並びに人間の皮膚の紅斑作用スペクトル (破線) を示している。

10

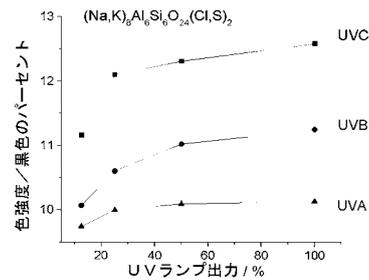
【0076】

技術の進歩により、本発明の基本的な着想は様々な仕方で実施することができる。当業者には明白である。従って、本発明及びその実施形態は、上記の例に限定されず、特許請求の範囲内で変更することができる。

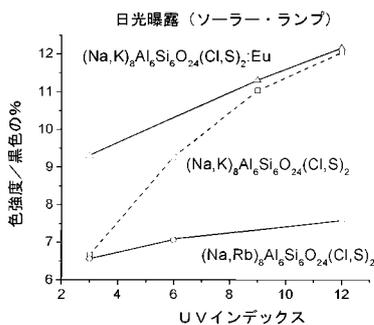
【図 1】



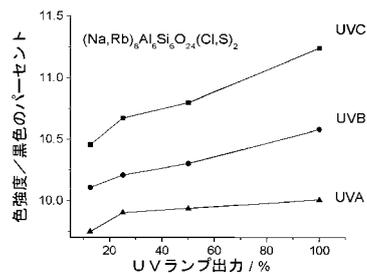
【図 3 a】



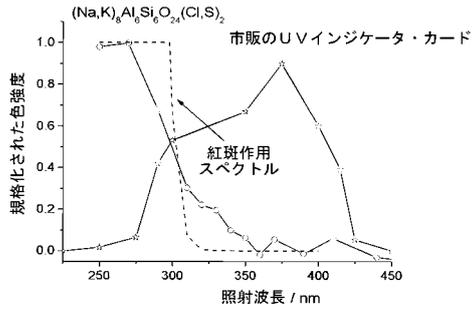
【図 2】



【図 3 b】



【 図 4 】



フロントページの続き

(74)代理人 100202577

弁理士 林 浩

(72)発明者 ラストゥサーリ ミカ

フィンランド国 20740 トゥルク ラウクポルク 3 エイチ 18

(72)発明者 ノーボ イザベラ

フィンランド国 20520 トゥルク カイヴォカトゥ 10 エー 6

Fターム(参考) 2G065 AA04 AB05 BA26 CA23 DA10

【外国語明細書】

2017203147000001.pdf