



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0034310

(51)⁷ C09K 11/61

(13) B

(21) 1-2018-02525

(22) 18/10/2016

(86) PCT/US2016/057504 18/10/2016

(87) WO2017/091303 01/06/2017

(30) 6365/CHE/2015 26/11/2015 IN

(45) 26/12/2022 417

(43) 25/09/2018 366A

(73) GENERAL ELECTRIC COMPANY (US)

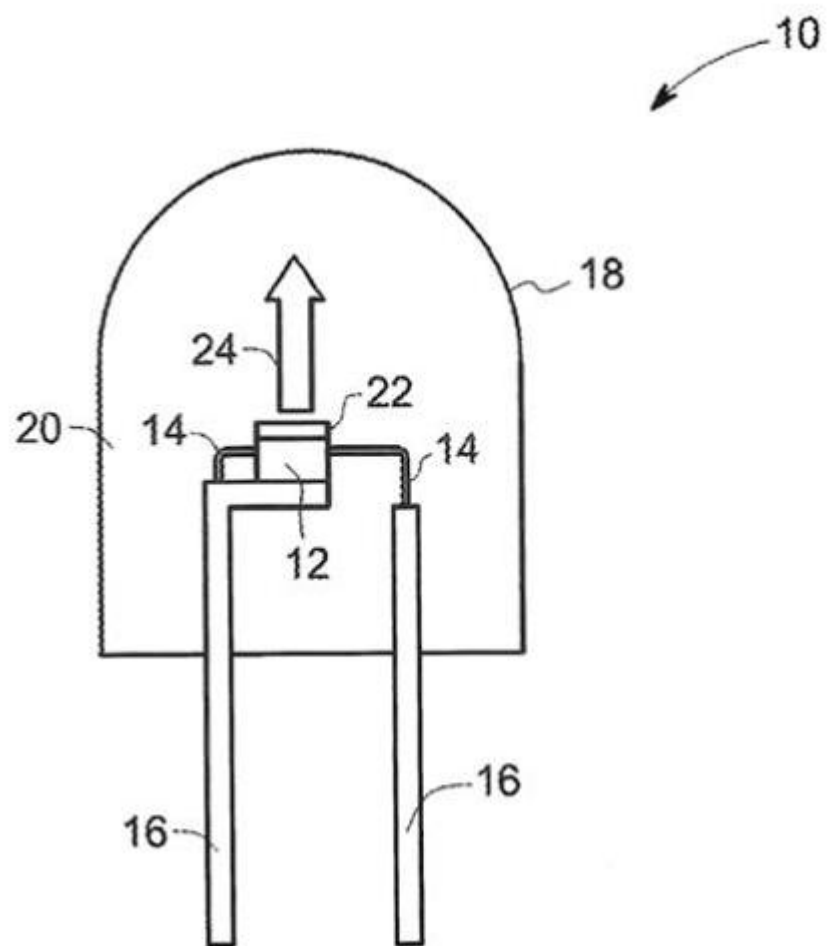
1 River Road, Schenectady, NY 12345, United States of America

(72) HANUMANTHA, Ravikumar (IN); NAMMALWAR, Prasanth, Kumar (IN);
POROB, Digamber, Gurudas (IN).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) QUY TRÌNH TỔNG HỢP CHẤT LÂN QUANG ĐƯỢC PHA TẠP MANGAN

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình tổng hợp chất lân quang được pha tạp mangan có công thức I: $A_x [MF_y]:Mn^{4+}$. Quy trình này bao gồm bước cho dung dịch thứ nhất tiếp xúc với dung dịch thứ hai và dung dịch thứ ba với sự có mặt của nhiều hạt trợ. Dung dịch thứ nhất và dung dịch thứ hai bao gồm chế phẩm có công thức II: $A_x[MnF_y]$. Dung dịch thứ ba bao gồm nguồn M. Trong đó A là Li, Na, K, Rb, Cs, hoặc tổ hợp của chúng; M là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Hf, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc tổ hợp của chúng; x là giá trị tuyệt đối của điện tích của ion $[MF_y]$; và y bằng 5, 6 hoặc 7.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Nói chung, sáng chế đề cập đến chất lân quang phát ánh sáng đỏ. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến quy trình tổng hợp chất lân quang phát ánh sáng đỏ pha tạp mangan.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Chất lân quang phát ánh sáng đỏ trên cơ sở các nguyên liệu florua dạng phức được pha tạp (hoặc được hoạt hóa) với mangan (Mn^{4+}), như các chất được mô tả trong US 8,057,706, US 7,497,973, và US 7,648,649, có thể được sử dụng kết hợp với các chất lân quang phát ánh sáng vàng/xanh lá như YAG:Ce hoặc các chế phẩm màu đỏ thâm khác để đạt được ánh sáng màu trắng ấm ($CCTs < 5000$ K trên ổ vật thể đen, chỉ số hoàn màu (color rendering index-CRI) > 80) từ đi-ốt phát ánh sáng màu xanh da trời (LED). Các chất lân quang phát ánh sáng đỏ này hấp thu ánh sáng màu xanh da trời, và phát ra bức xạ màu đỏ hơi đậm một cách hữu hiệu trong khoảng 610-635 nanomet. Vì vậy, hiệu quả phát sáng của các chất lân quang phát ánh sáng đỏ này được tối đa hóa so với các chất lân quang phát ánh sáng đỏ khác mà có sự phát xạ đáng kể trong vùng đỏ đậm hơn mà ở đó mắt có độ nhạy sáng kém.

Đã biết các quy trình tổng hợp các chất lân quang florua dạng phức pha tạp mangan (Mn^{4+}) khác nhau, chẳng hạn như được mô tả trong US20120256125, WO2007/100824, US20100142189 và EP2508586. Mặc dù hiệu quả và CRI của hệ thống chiếu sáng sử dụng nguồn florua pha tạp Mn^{4+} có thể là khá cao, các hạn chế tiềm ẩn có thể là sự không ổn định và không đồng đều về màu sắc do độ nhạy của chúng với sự thoái biến trong điều kiện nhiệt độ và độ ẩm (HTHH) cao và sự phân bố cỡ hạt. Có thể làm giảm vấn đề liên quan đến sự không ổn định về màu sắc bằng cách sử dụng bước xử lý sau tổng hợp, như được mô tả trong US 8,252,613. Tuy nhiên, có thể cần cải thiện hơn nữa độ ổn định và đồng đều về màu sắc của các hệ thống chiếu sáng bằng cách sử dụng các chất lân quang florua dạng phức được pha tạp mangan.

Mong muốn có được các quy trình thay thế để tổng hợp chất lân quang phát ánh sáng màu đỏ được pha tạp mangan mà có thể tạo ra những lợi thế so với các quy trình hiện có, như độ ổn định và độ đồng đều về màu sắc được cải thiện, và chi phí sản xuất thấp hơn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Một khía cạnh của bản mô tả đề xuất quy trình tổng hợp chất lân quang được pha tạp mangan có công thức I: $A_x [MF_y]:Mn^{4+}$, trong đó A là Li, Na, K, Rb, Cs, hoặc tổ hợp của chúng; M is Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Hf, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc tổ hợp của chúng; x là giá trị tuyệt đối của điện tích của ion $[MF_y]$; và y là 5, 6 hoặc 7. Quy trình bao gồm bước cho dung dịch thứ nhất tiếp xúc với dung dịch thứ hai và dung dịch thứ ba với sự có mặt của nhiều hạt trợ. Dung dịch thứ nhất và dung dịch thứ hai bao gồm thành phần có công thức II: $A_x[MnF_y]$. Dung dịch thứ ba bao gồm nguồn M.

Một khía cạnh khác của bản mô tả đề cập đến chất lân quang được pha tạp mangan có công thức I được tổng hợp bởi quy trình này. Theo một số khía cạnh, thiết bị chiếu sáng bao gồm chất lân quang được pha tạp mangan có công thức (I) được đề xuất.

Theo một khía cạnh của bản mô tả, quy trình tổng hợp chất lân quang được pha tạp mangan có công thức $K_2[SiF_6]:Mn^{4+}$ được đề xuất. Quy trình bao gồm bước cho dung dịch thứ nhất tiếp xúc với dung dịch thứ hai và dung dịch thứ ba với sự có mặt của nhiều hạt trợ. Dung dịch thứ nhất bao gồm phần thứ nhất của chế phẩm có công thức $K_2[MnF_6]$ và một nguồn A. Dung dịch thứ hai bao gồm phần thứ hai của chế phẩm có công thức $K_2[MnF_6]$. Dung dịch thứ ba bao gồm axit hexaflosilixic. Ít nhất một trong số dung dịch thứ nhất, dung dịch thứ hai, và dung dịch thứ ba còn bao gồm dung dịch nước axit flohydric.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Các dấu hiệu, khía cạnh và lợi ích này và các dấu hiệu, khía cạnh và lợi ích khác của sáng chế sẽ được hiểu rõ hơn khi đọc phần mô tả chi tiết sau đây có dựa vào các hình vẽ kèm theo, trong đó:

FIG. 1 là hình chiếu mặt cắt ngang dưới dạng giản đồ của thiết bị chiếu sáng theo một phương án của sáng chế; và

FIG. 2 là hình phối cảnh dưới dạng giản đồ của thiết bị được gắn vào bề mặt (surface-mounted device-SMD) theo một phương án của sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong bản mô tả và phần yêu cầu bảo hộ, dạng số ít bao gồm cả dạng số nhiều, trừ khi có quy định khác. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “hoặc” không có nghĩa nhằm giới hạn và dùng để chỉ ít nhất một trong số các hợp phần được nhắc đến có mặt và bao gồm các trường hợp trong đó tổ hợp của các hợp phần được nhắc đến có thể có mặt, trừ khi có quy định khác.

Thuật ngữ xấp xỉ, như được sử dụng trong suốt bản mô tả và yêu cầu bảo hộ, có thể được áp dụng để thay đổi bất kỳ miêu tả định lượng nào mà có thể thay đổi được mà không dẫn đến sự thay đổi về chức năng cơ bản liên quan đến nó. Theo đó, một giá trị được thay đổi bởi một thuật ngữ hoặc các thuật ngữ, như “khoảng” là không giới hạn ở giá trị chính xác đã chỉ ra. Trong một số ví dụ, thuật ngữ xấp xỉ có thể tương ứng với sự chính xác của thiết bị đo giá trị.

Trừ khi có quy định khác, tất cả mọi thuật ngữ khoa học và kỹ thuật sử dụng trong bản mô tả này có ý nghĩa như được hiểu thông thường bởi một người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực mà sáng chế này thuộc về lĩnh vực đó. Các thuật ngữ “chứa”, “bao gồm” và “có” được dự tính là có nghĩa bao gồm và có nghĩa là có thể có các yếu tố bổ sung ngoài các yếu tố đã liệt kê. Các từ ngữ “thứ nhất”, “thứ hai”, v.v., như được sử dụng ở đây, không thể hiện thứ tự, số lượng, hay tầm quan trọng nào, mà chỉ được dùng để phân biệt phần tử này với phần tử khác.

Các trị số số học bất kỳ được nêu trong bản mô tả này bao gồm tất cả các trị số từ trị số thấp hơn đến trị số cao hơn theo số gia là một đơn vị với điều kiện là có khoảng cách ít nhất là 2 đơn vị giữa trị số nhỏ hơn bất kỳ đến trị số cao hơn bất kỳ. Để làm ví dụ, nếu chỉ ra rằng lượng của một thành phần hoặc trị số của một biến của quy trình, ví dụ, như nhiệt độ, áp suất, thời gian và các biến tương tự, ví dụ, nằm trong khoảng từ 1 đến 90, hoặc từ 20 đến 80, thì dự định rằng các trị số như là từ 15

đến 85, từ 22 đến 68, từ 43 đến 51, từ 30 đến 32 v.v. được liệt kê một cách rõ ràng trong bản mô tả này. Đối với các trị số nhỏ hơn một, một đơn vị được coi là 0,0001, 0,001, 0,01 hoặc 0,1, nếu phù hợp. Đây chỉ là các ví dụ mà bản mô tả này dự định và tất cả các tổ hợp trị số bằng số có thể có giữa trị số nhỏ nhất và trị số cao nhất được coi là được nêu một cách cụ thể trong bản mô tả này theo cách tương tự.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “chất lân quang”, “chế phẩm lân quang” hoặc “vật liệu lân quang” có thể được sử dụng để biểu thị cả chế phẩm lân quang đơn cũng như hỗn hợp trộn gồm hai hoặc nhiều chất lân quang. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “đèn” hoặc “thiết bị chiếu sáng” hoặc “hệ thống chiếu sáng” đề cập đến bất kỳ nguồn ánh sáng nhìn thấy và tử ngoại mà được tạo ra bằng ít nhất một thành phần phát sáng tạo ra sự phát xạ ánh sáng khi được cấp năng lượng, ví dụ vật liệu lân quang hoặc diot phát sáng.

Một số phương án đề xuất quy trình tổng hợp chất lân quang được pha tạp mangan có công thức I: $A_x [MF_y]:Mn^{4+}$. Quy trình này bao gồm bước cho dung dịch thứ nhất tiếp xúc với dung dịch thứ hai và dung dịch thứ ba với sự có mặt của nhiều hạt trợ. Dung dịch thứ nhất và dung dịch thứ hai bao gồm chế phẩm có công thức II: $A_x[MnF_y]$. Dung dịch thứ ba bao gồm nguồn M.

Thuật ngữ “chất lân quang được pha tạp mangan có công thức I” cũng có thể được đề cập đến như là “chất lân quang được pha tạp Mn^{4+} có công thức I” hoặc “chất lân quang có công thức I”, và các thuật ngữ này có thể được sử dụng thay cho nhau.

Cả chất lân quang được pha tạp mangan có công thức I và chế phẩm có công thức II đều là chất lân quang dạng phức. Cụ thể hơn, chất lân quang được pha tạp mangan có công thức I là chất lân quang dạng phức được pha tạp mangan (Mn^{4+}). Trong ngữ cảnh của sáng chế, thuật ngữ “chất lân quang dạng phức” và “chất lân quang florua dạng phức” dùng để chỉ hợp chất phối trí, có mạng chủ chứa một tâm phối trí (ít nhất M hoặc mangan), được bao quanh bởi các ion florua đóng vai trò làm phối tử, và được bù điện tích bằng các ion trái dấu (A) nếu cần. Ví dụ, trong $K_2[SiF_6]$, tâm phối trí là Si và ion trái dấu là K. Florua dạng phức đôi khi được viết dưới dạng tổ hợp gồm florua nhị phân nhưng cách biểu thị như vậy không chỉ ra số

phối trí cho các phối tử xung quanh tâm phối trí. Dấu ngoặc đơn (đôi khi được bỏ đi cho đơn giản) chỉ ra rằng phức ion này bao hàm một loại hóa chất mới, khác với ion florua đơn.

Ion trái dấu A trong công thức I và công thức II, là kim loại kiềm. Theo một số phương án, A bao gồm Li, Na, K, Rb, Cs, hoặc tổ hợp của chúng, và y bằng 6. Theo các phương án nhất định, A là Na, K, Rb, hoặc tổ hợp của chúng. Tâm phối trí M trong công thức I là nguyên tố được chọn từ nhóm gồm Si, Ge, Ti, Zr, Hf, Sn, Al, Ga, In, Sc, Y, Bi, La, Gd, Nb, Ta, và tổ hợp của chúng. Theo các phương án nhất định, M là nguyên tố hóa trị bốn. Theo các phương án này, M là Si, Ge, Ti, hoặc tổ hợp của chúng.

Chế phẩm có công thức II có thể là hợp chất mangan trực tiếp tạo ra mangan hóa trị bốn (Mn^{4+}) khi kết hợp với dung dịch nước axit flohydric. Các ví dụ thích hợp về chế phẩm có công thức II bao gồm K_2MnF_6 và Na_2MnF_6 . Theo các phương án nhất định, chế phẩm có công thức II là K_2MnF_6 .

Ví dụ về chất lân quang được pha tạp mangan có công thức I bao gồm $K_2[SiF_6]:Mn^{4+}$, $K_2[TiF_6]:Mn^{4+}$, $K_2[SnF_6]:Mn^{4+}$, $Cs_2[TiF_6]:Mn^{4+}$, $Rb_2[TiF_6]:Mn^{4+}$, $Cs_2[SiF_6]:Mn^{4+}$, $Rb_2[SiF_6]:Mn^{4+}$, $Na_2[TiF_6]:Mn^{4+}$, $Na_2[ZrF_6]:Mn^{4+}$, $K_3[ZrF_7]:Mn^{4+}$, $K_3[BiF_7]:Mn^{4+}$, $K_3[YF_7]:Mn^{4+}$, $K_3[LaF_7]:Mn^{4+}$, $K_3[GdF_7]:Mn^{4+}$, $K_3[NbF_7]:Mn^{4+}$, $K_3[TaF_7]:Mn^{4+}$. Theo các phương án nhất định, chất lân quang được pha tạp mangan có công thức I là $K_2SiF_6:Mn^{4+}$.

Trong chất lân quang được pha tạp mangan có công thức I, chẳng hạn chất lân quang florua dạng phức được pha tạp Mn^{4+} như $K_2SiF_6:Mn^{4+}$, nguyên tố pha tạp, mà là mangan (Mn) hoạt động như một tâm phối trí khác nữa, thay thế một phần của tâm phối trí này, chẳng hạn, Si. Nguyên tố pha tạp ‘Mn’ được đề cập đến như là ‘chất pha tạp’ hoặc ‘chất hoạt hóa’. Thuật ngữ “ion pha tạp” hoặc “ion hoạt hóa”, như được sử dụng ở đây, dùng để chỉ ion (chẳng hạn Mn^{4+}) được pha tạp trong chất lân quang dạng phức mà tạo tâm phát quang và chịu trách nhiệm cho sự phát quang của chất lân quang có công thức I. Mạng chủ (bao gồm các ion trái dấu) cũng có thể biến đổi các đặc tính kích thích và phát xạ của ion hoạt hóa.

Theo một số phương án, lượng mangan trong chất lân quang được pha tạp mangan có công thức I nằm trong khoảng từ khoảng 0,3 phần trăm khối lượng (% wt) đến khoảng 2,5 % wt, (từ khoảng 1,2 phần trăm mol (% mol) đến khoảng 10 % mol), dựa trên tổng khối lượng chất lân quang. Theo một số phương án, lượng mangan nằm trong khoảng từ khoảng 0,50 % wt đến khoảng 0,85 % wt (từ khoảng 2 % mol đến khoảng 3,4 % mol), và theo các phương án nhất định, từ khoảng 0,65 % wt đến khoảng 0,75 % wt (từ khoảng 2,6 % mol đến khoảng 3 % mol). Theo một số các phương án khác, lượng mangan nằm trong khoảng từ khoảng 0,75 wt %-2,5 % wt (khoảng 3 % mol đến khoảng 10 % mol). Theo một số phương án, lượng mangan nằm trong khoảng từ khoảng 0,9 % wt đến 1,5 % wt (từ khoảng 3,5 % mol đến khoảng 6 % mol), và theo các phương án nhất định, từ khoảng 0,9 % wt đến khoảng 1,4 % wt (khoảng 3,0 % mol đến khoảng 5,5 % mol).

Như đã lưu ý, dung dịch thứ ba bao gồm nguồn M. Nguồn M có thể là hợp chất mà có thể hòa tan được trong axit flohydric. Như đã mô tả trên đây, theo một số phương án, nguyên tố M là Si, Ge, Ti hoặc tổ hợp của chúng. Theo các phương án nhất định, M là Si. Ví dụ thích hợp về nguồn M bao gồm axit hexaflosilixic (H_2SiF_6), hexaflosilicat của kim loại kiềm (A_2SiF_6), silic oxit (SiO_2), silic clorua (SiCl_4), tetraaxetyl orthosilicat $\text{Si}(\text{OAc})_4$, tetraetyl orthosilicat ($\text{Si}(\text{OEt})_4$) hoặc tổ hợp của chúng. Theo các phương án nhất định, nguồn M là axit hexaflosilixic (H_2SiF_6). Các ví dụ thích hợp khác của nguồn M bao gồm TiO_2 , titan hydrat, hoặc tổ hợp của chúng.

Theo một phương án, ít nhất dung dịch thứ nhất, dung dịch thứ hai hoặc dung dịch thứ ba, bao gồm dung dịch nước axit flohydric. Theo một số phương án, mỗi dung dịch thứ nhất, dung dịch thứ hai và dung dịch thứ ba, bao gồm dung dịch nước axit flohydric. Nghĩa là, dung dịch thứ nhất, dung dịch thứ hai và dung dịch thứ ba có thể được điều chế bằng cách trộn các thành phần tương ứng chẳng hạn, chế phẩm có công thức II hoặc nguồn M trong dung dịch nước axit flohydric. Nồng độ của dung dịch nước axit flohydric được sử dụng trong dung dịch thứ nhất, dung dịch thứ hai và dung dịch thứ ba có thể nằm trong khoảng từ khoảng 20 phần trăm khối lượng (% wt) đến khoảng 70 % wt. Theo một số phương án, dung dịch thứ nhất bao gồm dung dịch nước axit flohydric có nồng độ nằm trong khoảng từ khoảng 20 % wt đến

khoảng 40 % wt. Theo một số phương án, dung dịch thứ hai bao gồm dung dịch nước axit flohydric có nồng độ nằm trong khoảng từ khoảng 40 % wt đến khoảng 70 % wt. Theo một số phương án, dung dịch thứ ba bao gồm dung dịch nước axit flohydric có nồng độ nằm trong khoảng từ khoảng 40 % wt đến khoảng 70 % wt. Một lượng nhỏ các axit khác có thể được bao gồm trong ít nhất dung dịch thứ nhất, dung dịch thứ hai hoặc dung dịch thứ ba nếu cần, như axit hexaflosilicic.

Lượng các thành phần trong dung dịch thứ nhất, thứ hai, và dung dịch thứ ba tương ứng, có thể thích hợp để thực hiện các phản ứng hóa học mong muốn, và nhờ đó tạo ra chất lân quang được pha tạp mangan có công thức I. Theo một số phương án, dung dịch thứ nhất bao gồm một lượng thứ nhất của chế phẩm có công thức II. Theo một số phương án, tỷ lệ giữa các lượng chế phẩm có công thức II trong dung dịch thứ nhất và dung dịch thứ hai nằm trong khoảng từ khoảng 40:60 đến khoảng 60:40.

Theo một số phương án, dung dịch thứ nhất còn bao gồm nguồn A. Theo các phương án nhất định, nguồn A có thể tạo ra các ion A^+ . Nguồn A có thể là muối, trong đó anion tương ứng của ion A^+ là florua, clorua, axetat, clorua, oxalat, dihydro phosphat, hoặc tổ hợp của chúng. Theo các phương án nhất định, anion là florua. Ví dụ thích hợp về nguồn A bao gồm KF, KHF_2 , LiF, $LiHF_2$, NaF, $NaHF_2$, RbF, $RbHF_2$, CsF, $CsHF_2$, hoặc tổ hợp của chúng. Theo các phương án nhất định, anion là florua, và A bao gồm K.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “các hạt trơ” dùng để chỉ nhiều hạt bao gồm nguyên liệu ổn định về mặt hóa học trong axit flohydric. Theo một số phương án, các hạt trơ ổn định về mặt hóa học trong dung dịch thứ nhất và dung dịch kết hợp ngay cả ở nhiệt độ cao (chẳng hạn, 100 độ bách phân). Hơn nữa, nguyên liệu này có thể có đặc tính vật lý, chẳng hạn, độ cứng và tỷ trọng, sao cho các hạt trơ tương thích trong dung dịch thứ nhất và dung dịch kết hợp trong suốt quá trình tổng hợp. Theo một số phương án, các hạt trơ có khả năng duy trì hình dạng và giữ cho bề mặt của chúng không bị biến dạng và ăn mòn trong quá trình tổng hợp, đặc biệt là trong chuyển động khuấy lắc (ví dụ, khuấy dung dịch), và không làm nhiễm tạp dung dịch hoặc sản phẩm phản ứng. Ngoài ra, theo một số phương án, nguyên liệu này có tỷ

trọng sao cho các hạt lơ lửng hoặc nổi trong dung dịch (ví dụ, dung dịch thứ nhất hoặc dung dịch kết hợp) trong quá trình tổng hợp.

Ví dụ không giới hạn về các nguyên liệu thích hợp để dùng cho các hạt bao gồm polyetylen tỷ trọng thấp (low-density polyethylene - LDPE), polyetylen tỷ trọng cao (high-density polyethylene - HDPE), polypropylen (PP), copolyme polypropylen (polypropylene copolymer - PPCO), polymetylpen (PMP), polyetylen flo hóa (fluorinated polyethylene - FLPE), etylen propylen flo hóa (fluorinated ethylene propylene - FEP), tetrafloetylen (TFE), polyetylen tỷ trọng cao liên kết ngang (cross-linked high density polyethylene - XLPE), polyfloalkoxy (polyfluoroalkoxy - PFA), copolyme etylen-clotrifloetylen (ethylene-chlorotrifluoroethylene - ECTFE), etylen-tetrafloetylen (ethylene-tetrafluoroethylene - ETFE), polycacbonat, polyvinyl clorua (polyvinyl chloride - PVC) rắn, polyvinyl clorua (polyvinyl chloride - PVC) mềm dẻo, polyvinyliden florua (polyvinylidene fluoride - PVDF), polysulfon (PSF), polystyren (polystyrene - PS), styren acrylonitril (styrene acrylonitrile - SAN), polyeteimit (polyetherimide - PEI), hoặc tổ hợp của chúng. Theo các phương án nhất định, các hạt bao gồm polytetrafloetylen (Teflon™).

Đa số các hạt có thể có đặc trưng về hình dạng, kích cỡ và hình học khác nhau. Đa số các hạt có thể có hình dạng bất kỳ bao gồm hình cầu, hình khối, hình thấu kính, dạng vảy và các hình dạng khác. Theo một số phương án, hình học mặt cắt ngang của hạt có thể là một hoặc nhiều trong số hình tròn, hình e-lip, hình tam giác, hình chữ nhật, hoặc hình đa giác. Theo các phương án nhất định, đa số các hạt về cơ bản có thể có dạng hình cầu. Theo một số các phương án khác, đa số các hạt có thể bao gồm các hạt có một hoặc nhiều hình dạng và hoặc hình học đã nêu ở trên. Theo một số phương án khác nữa, các hạt có thể có hình dạng không theo quy luật. Theo các phương án nhất định, đa số các hạt bao gồm các hạt polytetrafloetylen (Teflon™).

Như đã lưu ý, quy trình bao gồm bước cho dung dịch thứ nhất tiếp xúc với dung dịch thứ hai và dung dịch thứ ba với sự có mặt của đa số các hạt. Theo một số phương án, quy trình còn bao gồm bước tạo thành dung dịch thứ nhất, dung dịch

thứ hai và dung dịch thứ ba trước khi cho chúng tiếp xúc với nhau. Dung dịch thứ nhất, dung dịch thứ hai và dung dịch thứ ba có thể được điều chế riêng rẽ bằng cách hòa tan các thành phần tương ứng trong dung dịch nước axit flohydric. Các đặc điểm khác nhau của các thành phần (về nguyên liệu và lượng của chúng) để điều chế dung dịch thứ nhất, dung dịch thứ hai và dung dịch thứ ba được thảo luận trên đây.

Theo một số phương án, quy trình này bao gồm bước xử lý trước tiên đa số các hạt tro dung dịch thứ nhất, và sau đó cho dung dịch thứ nhất tiếp xúc với dung dịch thứ hai và dung dịch thứ ba với sự có mặt của đa số các hạt tro, để tạo thành dung dịch kết hợp. Theo một số phương án, bước cho tiếp xúc bao gồm bước bổ sung dung dịch thứ hai và dung dịch thứ ba vào dung dịch thứ nhất với sự có mặt của đa số các hạt tro. Theo một số phương án, bước cho tiếp xúc bao gồm bước bổ sung đồng thời dung dịch thứ hai và dung dịch thứ ba vào dung dịch thứ nhất.

Theo một số phương án, bước cho tiếp xúc được thực hiện trong khoảng thời gian để phản ứng hóa học xảy ra về cơ bản là hoàn toàn. Phản ứng hóa học có thể được tiến hành trong một khoảng thời gian dài hoặc khoảng thời gian ngắn, có thể tùy thuộc vào một số thông số quy trình, như tốc độ bổ sung của dung dịch thứ hai và dung dịch thứ ba vào dung dịch thứ nhất, lượng các thành phần, và lượng và kích cỡ của các hạt tro, và vận tốc của chuyển động khuấy. Khoảng thời gian trong đó phản ứng hóa học xảy ra hoàn toàn, có thể còn được đề cập đến như là thời gian phản ứng. Khi dung dịch thứ hai và dung dịch thứ ba phản ứng với dung dịch thứ nhất, kết tủa có thể bắt đầu hình thành trong dung dịch kết hợp. Kết tủa này có thể bao gồm các hạt chất lân quang được pha tạp mangan có công thức I. Khi phản ứng hóa học bắt đầu, quá trình này có thể bao gồm việc hình thành và phát triển của các hạt kết tủa. Theo một số phương án, phản ứng hóa học được tiến hành trong thời gian phản ứng nằm trong khoảng từ khoảng 5 phút đến khoảng 10 giờ. Theo các phương án nhất định, thời gian phản ứng nằm trong khoảng từ khoảng 8 phút đến khoảng 30 phút. Ngoài ra, theo một số phương án, phản ứng hóa học có thể được tiến hành ở nhiệt độ cao, ví dụ lên đến khoảng 100 độ bách phân. Theo các phương án nhất định, phản ứng hóa học được tiến hành ở nhiệt độ trong phòng.

Theo một số phương án, trong bước cho dung dịch thứ nhất tiếp xúc với dung dịch thứ hai và dung dịch thứ ba, dung dịch thứ nhất (cùng với đa số các hạt lơ) được tham gia vào chuyển động khuấy. Trong một số trường hợp, chuyển động khuấy dùng để chỉ việc khuấy dung dịch thứ nhất. Theo một số phương án, quá trình này bao gồm bước khuấy liên tục dung dịch kết hợp trong toàn bộ thời gian phản ứng. Chuyển động khuấy có thể cho phép đa số các hạt lơ và các hạt kết tủa được hình thành chuyển động liên tục trong dung dịch kết hợp.

Không bị giới hạn bởi lý thuyết bất kỳ, tin rằng đa số các hạt lơ trong dung dịch kết hợp trong suốt quá trình hình thành và phát triển hạt kết tủa, có thể va chạm và làm vỡ các hạt lớn hơn (ví dụ, > 30 micron) của kết tủa (bao gồm chất lân quang có công thức I). Điều này có thể dẫn đến làm giảm cỡ hạt của hạt kết tủa. Ngoài ra, trong quá trình này, chuyển động khuấy của dung dịch kết hợp, đảm bảo chuyển động liên tục của đa số các hạt lơ và các hạt kết tủa được hình thành sao cho các hạt này có thể va chạm với nhau.

Vì vậy, quy trình theo sáng chế cho phép điều chỉnh cỡ hạt của các hạt tạo thành của chất lân quang có công thức I, trong khi tổng hợp chúng. Sự có mặt của đa số các hạt lơ trong quy trình tổng hợp, giúp cho việc điều chỉnh sự phát triển hạt của chất lân quang có công thức I *in situ*, và cho phép tạo ra phân bố cỡ hạt của hạt tạo thành của chất lân quang có công thức I trong khoảng mong muốn. Hơn nữa, quy trình này làm giảm một cách thuận lợi tổng lượng axit flohydric được dùng trong phản ứng hóa học này so với các quy trình khác.

Theo một số phương án, quy trình này còn bao gồm bước hóa già sau khi kết thúc bước tiếp xúc. Bước hóa già có thể bao gồm bước tiếp tục cho dung dịch kết hợp khuấy trong khoảng thời gian sau khi kết thúc bước tiếp xúc. Bước hóa già có thể cũng cho phép điều chỉnh cỡ hạt của các hạt lớn còn lại của kết tủa. Tùy thuộc vào một số thông số quy trình, bước hóa già có thể được thực hiện trong một khoảng thời gian thích hợp. Theo một số phương án, bước hóa già được thực hiện trong một khoảng thời gian từ khoảng 1 phút đến khoảng 1 giờ. Theo các phương án nhất định, bước hóa già được thực hiện trong khoảng 1 phút đến khoảng 15 phút. Sau khi hoàn tất bước hóa già, dung dịch kết hợp bao gồm một lượng chất kết tủa. Theo một số

phương án, chất kết tủa này bao gồm nhiều hạt chất lân quang được pha tạp mangan có công thức I.

Quy trình này có thể còn bao gồm bước lọc dung dịch kết hợp để thu được chất kết tủa. Theo một số phương án, bước lọc còn bao gồm bước loại bỏ đa số các hạt lơ lửng khỏi chất kết tủa. Quy trình này còn bao gồm bước rửa chất kết tủa thu được sau đó làm khô để thu được nhiều hạt chất lân quang được pha tạp mangan có công thức I. Do đó, theo một số phương án, quy trình này bao gồm bước tạo thành nhiều hạt chất lân quang được pha tạp mangan có công thức I. Theo một số phương án, nhiều hạt chất lân quang được pha tạp mangan có công thức I được thu nhận ở dạng bột. Thuật ngữ, “nhiều hạt chất lân quang được pha tạp mangan có công thức I” và “các hạt chất lân quang có công thức I” có thể được sử dụng thay cho nhau trong toàn bộ bản mô tả.

Cỡ hạt của các hạt chất lân quang có công thức I thu được có thể phụ thuộc vào các thông số khác nhau của quy trình, ví dụ, một hoặc nhiều lượng và cỡ hạt của nhiều hạt lơ lửng; và vận tốc khuấy của dung dịch kết hợp trong suốt quá trình xảy ra phản ứng hóa học, và có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi các thông số này.

Theo một số phương án, nhiều hạt lơ lửng có cỡ hạt trung bình nằm trong khoảng từ khoảng 1 milimet đến khoảng 10 milimet. Theo các phương án nhất định, nhiều hạt lơ lửng có cỡ hạt trung bình nằm trong khoảng từ khoảng 5 milimet đến khoảng 10 milimet. Theo một số phương án, nhiều hạt lơ lửng có thể bao gồm tổ hợp các cỡ hạt khác nhau. Tỷ lệ phần trăm thể tích của nhiều hạt lơ lửng trong dung dịch kết hợp có thể nằm trong khoảng từ khoảng 5 phần trăm đến khoảng 50 phần trăm, tính theo tổng thể tích của dung dịch thứ nhất. Theo các phương án nhất định, nhiều hạt lơ lửng có mặt trong khoảng từ khoảng 10 phần trăm đến khoảng 30 phần trăm, tính theo tổng thể tích của dung dịch thứ nhất. Theo một số phương án, lượng các hạt lơ lửng bổ sung có thể được bổ sung vào dung dịch kết hợp trong quá trình xảy ra phản ứng hóa học. Hơn nữa, vận tốc khuấy dung dịch kết hợp có thể được lựa chọn sao cho các hạt lơ lửng này lơ lửng hoặc nổi trong dung dịch kết hợp, mà nó có thể phụ thuộc vào một số thông số quy trình, ví dụ cụ thể như lượng và cỡ hạt của các hạt lơ lửng. Theo một số phương án, vận tốc khuấy dung dịch kết hợp có thể nằm trong khoảng từ khoảng 100

vòng/phút đến khoảng 500 vòng/phút. Theo một số phương án, vận tốc khuấy có thể nằm trong khoảng từ khoảng 200 vòng/phút đến khoảng 300 vòng/phút.

Ngoài ra, theo một số phương án, bằng cách điều chỉnh một hoặc nhiều đặc điểm của quy trình như lượng axit flohydric trong các dung dịch, lượng của các thành phần trong dung dịch thứ nhất, dung dịch thứ hai và dung dịch thứ ba, nhiệt độ của phản ứng hóa học và thời gian phản ứng, cỡ hạt của hạt lân quang có công thức I tạo thành cũng có thể được điều chỉnh.

Theo một số phương án, hạt lân quang có công thức I tạo thành có phân bố cỡ hạt mịn với cỡ hạt D50 nhỏ hơn khoảng 35 micron. Theo một số phương án, hạt lân quang có công thức I có cỡ hạt D50 nằm trong khoảng từ khoảng 10 micron đến khoảng 30 micron. Theo một số phương án, hạt lân quang có công thức I có cỡ hạt D50 nằm trong khoảng từ khoảng 15 micron đến khoảng 25 micron. Theo một số phương án, hạt lân quang có công thức I có cỡ hạt D90 nằm trong khoảng từ khoảng 30 micron đến khoảng 50 micron. Theo một số phương án, cỡ hạt D10 nằm trong khoảng từ khoảng 10 micron đến khoảng 20 micron. Như được sử dụng trong bản mô tả này, trị số D như D90, D50 và D10 thường sử dụng để thể hiện sự phân bố cỡ hạt. D90, D50 hoặc D10 được xác định là trị số kích cỡ lần lượt tương ứng với sự phân bố kích cỡ lũy tích ở 90%, 50%, hoặc 10%, mà cho thấy 90%, 50%, hoặc 10% hạt của một mẫu nhỏ hơn trị số D90, D50, hoặc D10.

Phân bố cỡ hạt mịn của chất lân quang được pha tạp mangan có công thức I có thể có lợi để đạt được sự cải thiện hiệu suất mong muốn trong các thiết bị chiếu sáng. Ví dụ, tổ độ lắng cặn (hoặc tốc độ lắng) của hạt lân quang có công thức I (như được mô tả dưới đây) trong nguyên liệu bao gói (ví dụ, silicon) có thể chậm hơn do cỡ hạt giảm so với tốc độ của các hạt lớn ($D50 > 50$ micron). Bằng cách điều chỉnh cỡ hạt và phân bố cỡ hạt của hạt lân quang có công thức I, tốc độ lắng cặn của hạt lân quang có công thức I có thể được điều chỉnh để ít nhất phù hợp, chậm hơn hoặc nhanh hơn các chất lân quang khác trong hỗn hợp trộn, và vì vậy cho phép điều chỉnh sự tách chất lân quang có công thức I ra khỏi các chất lân quang khác. Sự tách chất lân quang có công thức I ra khỏi các chất lân quang khác có thể có lợi để điều chỉnh lượng và vị trí (gần hoặc xa tính từ vi mạch LED) của hạt lân quang có công

thức I để đạt được điểm màu mong muốn, và bảo vệ chất lân quang có công thức I khỏi bị hư hỏng gây ra bởi thông lượng kích thích. Hơn thế nữa, cỡ hạt mịn (như đã bàn luận trên đây) có thể cho phép sử dụng các kỹ thuật lắng phủ đơn giản, ví dụ kỹ thuật phun phủ.

Sau khi hoàn tất các bước của quy trình tổng hợp đã nêu, hạt lân quang thu được có công thức I có thể tham gia vào quy trình xử lý. Theo một số phương án, hạt lân quang thu được có công thức I có thể được xử lý sau để tăng cường hiệu suất và độ ổn định màu của chất lân quang có công thức I như được mô tả trong US Patent 8,252,613.

Một số phương án đề xuất quy trình tổng hợp chất lân quang được pha tạp mangan có công thức $K_2[SiF_6]:Mn^{4+}$. Quy trình này bao gồm bước cho dung dịch thứ nhất tiếp xúc với dung dịch thứ hai và dung dịch thứ ba với sự có mặt của nhiều hạt trợ. Dung dịch thứ nhất bao gồm phần thứ nhất của chế phẩm có công thức $K_2[MnF_6]$ và một nguồn A. Dung dịch thứ hai bao gồm phần thứ hai của chế phẩm có công thức $K_2[MnF_6]$. Dung dịch thứ ba bao gồm axit hexafluosilicic. Ít nhất một trong số dung dịch thứ nhất, dung dịch thứ hai, và dung dịch thứ ba còn bao gồm dung dịch nước axit flohydric. Các đặc điểm khác của quy trình được mô tả trên đây.

Vì vậy, một số phương án đề xuất chất lân quang được pha tạp mangan có công thức I được tổng hợp theo quy trình như được mô tả trong các phương án nêu trên. Quy trình này bao gồm bước cho dung dịch thứ nhất tiếp xúc với dung dịch thứ hai và dung dịch thứ ba với sự có mặt của đa số các hạt trợ. Các đặc điểm khác nhau của quy trình được mô tả trên đây.

Một số phương án đề cập đến thiết bị chiếu sáng chứa chế phẩm chất lân quang được ghép bức xạ với nguồn ánh sáng. Chế phẩm chất lân quang bao gồm chất lân quang được pha tạp mangan có công thức I được bộc lộ trong các phương án nêu trên. Theo một phương án, nguồn ánh sáng có thể là nguồn phát xạ bán dẫn, ví dụ điốt phát sáng (LED) hoặc thiết bị phát ánh sáng hữu cơ (OLED). “Được ghép bức xạ” có nghĩa là bức xạ từ nguồn ánh sáng được truyền đến chế phẩm chất lân quang, và chế phẩm chất lân quang phát ra bức xạ có bước sóng khác. Sự kết hợp của ánh sáng từ nguồn sáng và ánh sáng phát ra từ chế phẩm chất lân quang có thể

được sử dụng để tạo ra sự phát xạ màu sắc mong muốn hoặc ánh sáng trắng. Ví dụ, thiết bị LED phát sáng có thể dựa trên vi mạch InGaN LED phát ra ánh sáng màu xanh da trời. Chip LED phát ra ánh sáng xanh da trời có thể được phủ bằng chế phẩm chất lân quang để chuyển một số bức xạ xanh da trời thành màu bổ trợ, ví dụ, phát xạ đỏ, phát xạ xanh lục hoặc phát xạ trắng.

Các ví dụ không giới hạn về thiết bị hoặc phương tiện chiếu sáng bao gồm các thiết bị để kích thích các diot phát sáng (Light-Emitting Diodes -LEDs) như đèn huỳnh quang, ống tia âm cực, thiết bị màn hình plasma, màn hình tinh thể lỏng (Liquid Crystal Displays - LCD's), các thiết bị kích thích UV, như đèn màu, đèn chiếu sáng nền, màn hình tinh thể lỏng (LCD), màn hình plasma, đèn kích thích xenon, và hệ ghi nhãn kích thích bằng UV. Danh sách các thiết bị này được hiểu là chỉ để làm ví dụ mà không phải là toàn bộ.

FIG. 1 minh họa thiết bị chiếu sáng hoặc đèn 10 theo một số phương án. Đèn 10 bao gồm vi mạch diot phát sáng (LED) 12, và dây chì 14 được nối điện với vi mạch LED. Dây chì 14 cung cấp dòng điện cho vi mạch LED 12 và do đó, làm cho nó phát xạ. Vi mạch LED 12 có thể là bất kỳ nguồn sáng xanh dương hoặc tử ngoại dạng bán dẫn, ví dụ dựa trên chất bán dẫn nitrit có công thức $\text{In}_i\text{Ga}_j\text{Al}_k\text{N}$ (trong đó $0 \leq i$; $0 \leq j$; $0 \leq k$ và $i + j + k = 1$) có bước sóng phát xạ lớn hơn khoảng 250 nm và nhỏ hơn khoảng 550 nm. Cụ thể hơn, vi mạch 12 có thể là LED phát sáng gần UV hoặc xanh dương có bước sóng phát xạ cực đại từ khoảng 300 nm đến khoảng 500 nm. Các LED như vậy là đã biết trong lĩnh vực. Trong đèn 10, chế phẩm chất lân quang 22 (như được mô tả trong các phương án trên đây) được bố trí trên bề mặt của vi mạch LED 12, và được gắn theo cách bức xạ với vi mạch 12. Chế phẩm chất lân quang 22 có thể được bố trí trên LED 12 bằng bất kỳ phương pháp đã biết trong lĩnh vực. Ánh sáng phát ra bởi vi mạch LED 12 trộn lẫn với ánh sáng phát ra bởi chế phẩm chất lân quang 22 để tạo ra sự phát xạ mong muốn (được chỉ ra bởi mũi tên 24).

Mặc dù, mô tả chung về các kết cấu của các thiết bị chiếu sáng được nêu làm ví dụ theo sáng chế được đề cập trong bản mô tả này được hướng về các nguồn sáng dựa trên LED vô cơ, cần phải hiểu rằng vi mạch LED có thể được thay thế bởi kết

cầu phát sáng hữu cơ hoặc nguồn phát xạ khác trừ khi có quy định khác, và rằng bất kỳ sự tham chiếu đến vi mạch LED hoặc chất bán dẫn chỉ nhằm đại diện cho nguồn phát xạ thích hợp bất kỳ.

Vẫn liên quan đến Fig. 1, vi mạch LED 12 có thể được bao với vỏ 18, bao gồm vi mạch LED và vật liệu bao 20. Vỏ 18 có thể là, ví dụ, thủy tinh hoặc chất dẻo. Vi mạch LED 12 có thể được bao bởi vật liệu bao 20. Vật liệu bao 20 có thể là thủy tinh nhiệt độ thấp, polyme dẻo nhiệt hoặc polyme phản ứng nhiệt, hoặc nhựa thích hợp đã biết trong lĩnh vực, ví dụ, nhựa silicon hoặc epoxy. Theo một phương án khác, đèn 10 có thể chỉ bao gồm vật liệu bao mà không có vỏ ngoài 18.

Các cấu trúc khác nhau của đèn 10 là đã biết trong lĩnh vực. Ví dụ, theo một số phương án, chế phẩm chất lân quang có thể được đặt rải rác bên trong vật liệu bao, thay vì được bố trí trực tiếp trên vi mạch LED 12. Theo một số phương án khác, chế phẩm chất lân quang có thể được phủ lên trên bề mặt của vỏ 18, thay vì được tạo thành trên vi mạch LED 12. Ngoài ra, theo một số phương án, đèn có thể bao gồm nhiều vi mạch LED. Các cấu trúc khác nhau được thảo luận liên quan đến FIG. 1 có thể được kết hợp, và chế phẩm chất lân quang có thể nằm ở bất kỳ hai hoặc tất cả ba vị trí, hoặc ở vị trí thích hợp bất kỳ khác, như tách rời khỏi vỏ, hoặc tích hợp vào LED. Ngoài ra, các chế phẩm chất lân quang khác có thể được sử dụng trong các phần khác nhau của cấu trúc.

Trong bất kỳ cấu trúc trên đây, thiết bị chiếu sáng dựa trên LED 10 cũng có thể bao gồm nhiều hạt (không được thể hiện) để phân tán hoặc khuếch tán ánh sáng phát ra. Các hạt tán xạ này có thể thường được gắn trong vật liệu bao 20. Các hạt tán xạ có thể bao gồm, ví dụ, các hạt được tạo từ Al_2O_3 (alumin) hoặc TiO_2 (titania). Các hạt tán xạ này có thể làm tán xạ một cách có hiệu quả ánh sáng được phát ra từ vi mạch LED, tốt hơn là với một lượng hấp thụ không đáng kể.

Theo một số phương án, thiết bị chiếu sáng có thể là đèn huỳnh quang hoặc đèn huỳnh quang compact (compact fluorescent lamp - CFL), phối hợp với LED. Ví dụ, sự phối hợp của ánh sáng tạo bởi LED và ánh sáng tạo bởi chất lân quang có thể được sử dụng để tạo ra ánh sáng nhìn thấy có sự tương phản màu sắc được tăng cường. Trong ví dụ này, LED có thể được gắn trên bộ của đèn huỳnh quang, ví dụ

đèn CFL. LED có thể thêm hoặc bổ sung ánh sáng trong các vùng bước sóng chọn lọc ở phổ nhìn thấy (như phần của vùng xanh da trời) vào ánh sáng được tạo bởi chế phẩm chất lân quang được phủ lên trên vỏ thủy tinh của đèn huỳnh quang.

Bằng cách sử dụng các phương án được mô tả trong sáng chế, chế phẩm chất lân quang được mô tả trong bản mô tả này, có thể tạo ra đèn phát ra ánh sáng đỏ hoặc ánh sáng trắng có độ phát sáng cao, và trị số CRI cao trong khoảng nhiệt độ tạo màu quan tâm thấp (2500 K đến 4000 K) để chiếu sáng thông thường.

Một cấu trúc khác (đặc biệt cho ứng dụng đèn rọi sau) là điốt phát sáng 550 loại thiết bị gắn vào bề mặt ("SMD"), ví dụ như được minh họa trên FIG. 2. SMD này là "loại phát phụ" và có cửa sổ phát sáng 552 trên phần nhô ra của bộ phận dẫn ánh sáng 554. Gói SMD có thể bao gồm vi mạch LED như được xác định trên đây, và chế phẩm lân quang được kích thích bởi ánh sáng phát ra từ vi mạch LED. Các thiết bị đèn rọi sau khác bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, TV, máy tính, màn hình, điện thoại thông minh, máy tính bảng và các thiết bị cầm tay khác có màn hình bao gồm nguồn ánh sáng bán dẫn.

Ngoài chất lân quang được pha tạp mangan có công thức I, chế phẩm lân quang có thể bao gồm một hoặc nhiều chất lân quang khác. Khi chế phẩm lân quang được dùng làm thiết bị chiếu sáng kết hợp với bức xạ phát sáng LED màu xanh da trời hoặc gần UV trong khoảng từ khoảng 250 đến 550 nm, ánh sáng thu được được phát ra bởi thiết bị chiếu sáng có thể là ánh sáng trắng. Các chất lân quang khác như các chất lân quang màu xanh lục, xanh da trời, vàng, đỏ, cam, hoặc các màu khác có thể được sử dụng trong chế phẩm lân quang (chẳng hạn, hỗn hợp trộn) để tùy biến màu trắng của ánh sáng thu được tạo ra sự phân bố năng lượng phổ đặc trưng.

Các chất lân quang thích hợp để dùng trong chế phẩm lân quang bao gồm, nhưng không giới hạn ở:

$((\text{Sr}_{1-z}(\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg}, \text{Zn})_z)_{1-(x+w)}(\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb})_w\text{Ce}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Si}_y)\text{O}_{4+y+3(x-w)}\text{F}_{1-y-3(x-w)}$,
 $0 < x \leq 0,10$, $0 \leq y \leq 0,5$, $0 \leq z \leq 0,5$, $0 \leq w \leq x$; $(\text{Ca}, \text{Ce})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{CaSiG})$; $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_3\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{4+x}\text{F}_{1-x}:\text{Ce}^{3+}$ (SASOF)); $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}, \text{Br}, \text{OH}):\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$;
 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{BPO}_5:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$; $(\text{Sr}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot v\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$ (trong đó $0 < v \leq 1$);

$\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}; (\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+};$ $\text{BaAl}_8\text{O}_{13}:\text{Eu}^{2+};$
 $2\text{SrO} \cdot 0,84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,16\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+};$ $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+};$
 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}; (\text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}, \text{Sc}, \text{La})\text{BO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}; \text{ZnS}:\text{Cu}^+, \text{Cl}^-; \text{ZnS}:\text{Cu}^+, \text{Al}^{3+};$
 $\text{ZnS}:\text{Ag}^+, \text{Cl}^-; \text{ZnS}:\text{Ag}^+, \text{Al}^{3+}; (\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_{1-\xi}\text{O}_{4-2\xi}:\text{Eu}^{2+}$ (trong đó $-0,2 \leq \xi \leq 0,2$);
 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+};$ $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+};$
 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Lu})_3(\text{Al}, \text{Ga})_{5-\alpha}\text{O}_{12-3/2\alpha}:\text{Ce}^{3+}$ (trong đó $0 \leq \alpha \leq 0,5$);
 $(\text{Ca}, \text{Sr})_8(\text{Mg}, \text{Zn})(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+};$ $\text{Na}_2\text{Gd}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+};$
 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg}, \text{Zn})_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+};$ $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+};$
 $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}; (\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}; (\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+};$
 $\text{SrY}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+};$ $\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+};$ $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+};$
 $(\text{Y}, \text{Lu})_2\text{WO}_6:\text{Eu}^{3+}, \text{Mo}^{6+}; (\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_\beta\text{Si}_\gamma\text{N}_\mu:\text{Eu}^{2+}$ (trong đó $2\beta + 4\gamma = 3\mu$);
 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{N}_{8-x}\text{O}_x:\text{Eu}^{2+}$ (trong đó $0 \leq x \leq 2$); $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+};$
 $(\text{Lu}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{Tb})_{2-u-v}\text{Ce}_v\text{Ca}_{1+u}\text{Li}_w\text{Mg}_{2-w}\text{P}_w(\text{Si}, \text{Ge})_{3-w}\text{O}_{12-u/2}$ (trong đó $0,5 \leq u \leq 1, 0 < v \leq 0,1,$
và $0 \leq w \leq 0,2$); $(\text{Y}, \text{Lu}, \text{Gd})_{2-\varphi}\text{Ca}_\varphi\text{Si}_4\text{N}_{6+\varphi}\text{C}_{1-\varphi}:\text{Ce}^{3+},$ (trong đó $0 \leq \varphi \leq 0,5$);
 $(\text{Lu}, \text{Ca}, \text{Li}, \text{Mg}, \text{Y}), \alpha\text{-SiAlON}$ được làm nhiễm tạp với Eu^{2+} và/hoặc $\text{Ce}^{3+};$
 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{SiO}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}; \beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}, 3,5\text{MgO} \cdot 0,5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}^{4+};$
 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}; (\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}; \text{Ca}_{1-c-f}\text{Ce}_c\text{Eu}_f\text{Al}_{1+c}\text{Si}_{1-c}\text{N}_3,$ (trong đó
 $0 \leq c \leq 0,2, 0 \leq f \leq 0,2$); $\text{Ca}_{1-h-r}\text{Ce}_h\text{Eu}_r\text{Al}_{1-h}(\text{Mg}, \text{Zn})_h\text{SiN}_3,$ (trong đó $0 \leq h \leq 0,2, 0 \leq r \leq 0,2$);
 $\text{Ca}_{1-2s-t}\text{Ce}_s(\text{Li}, \text{Na})_t\text{Eu}_t\text{AlSiN}_3,$ (trong đó $0 \leq s \leq 0,2, 0 \leq t \leq 0,2, s+t > 0$); và $\text{Ca}_{1-\sigma-\chi-\phi}\text{Ce}_\sigma$
 $(\text{Li}, \text{Na})_\chi\text{Eu}_\phi\text{Al}_{1+\sigma-\chi}\text{Si}_{1-\sigma+\chi}\text{N}_3,$ (trong đó $0 \leq \sigma \leq 0,2, 0 \leq \chi \leq 0,4, 0 \leq \phi \leq 0,2$).

Các nguyên liệu khác thích hợp để dùng trong chế phẩm lân quang bao gồm các polyme điện phát quang như polyflore, tốt hơn là poly(9,9-dioctyl floren) và các copolyme của nó, như poly(9,9'-dioctylflore-co-bis-N,N'-(4-butylphenyl)-diphenylamin) (F8-TFB); poly(vinylcarbazol) và polyphenylenvinylen và các dẫn xuất của chúng. Ngoài ra, chế phẩm lân quang có thể bao gồm các thuốc nhuộm lân quang màu xanh da trời, vàng, cam, xanh lá hoặc đỏ hoặc phức hợp kim loại, hoặc tổ hợp của chúng. Các chất thích hợp để sử dụng làm thuốc nhuộm lân quang bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, tris(1-phenylisoquinolin) iridi (III) (thuốc nhuộm màu đỏ), tris(2-phenylpyridin) iridi (thuốc nhuộm màu xanh lá) và iridi (III) bis(2-(4,6-diflophenyl)pyridinato-N,C2) (thuốc nhuộm màu xanh da trời). Các phức kim loại

huỳnh quang và lân quang có bán trên thị trường của ADS (American Dyes Source, Inc.) cũng có thể được sử dụng. Thuốc nhuộm màu xanh lá ADS bao gồm ADS060GE, ADS061GE, ADS063GE, và ADS066GE, ADS078GE, và ADS090GE. Thuốc nhuộm màu xanh da trời ADS bao gồm ADS064BE, ADS065BE, và ADS070BE. Thuốc nhuộm màu đỏ ADS bao gồm ADS067RE, ADS068RE, ADS069RE, ADS075RE, ADS076RE, ADS067RE, và ADS077RE.

Tỷ lệ của mỗi loại chất lân quang riêng rẽ trong hỗn hợp trộn này có thể thay đổi tùy thuộc vào đặc điểm của thiết bị phát sáng mong muốn. Tỷ phần tương đối của các chất lân quang riêng rẽ trong các hỗn hợp trộn chất lân quang có thể được điều chỉnh sao cho khi các tia phát xạ của chúng được trộn và sử dụng trong thiết bị chiếu sáng LED, ánh sáng nhìn thấy có trị số x và y đã định trên biểu đồ sắc độ CIE sẽ được tạo ra. Như đã nêu, tốt hơn nếu ánh sáng trắng được tạo ra. Ánh sáng màu trắng này, ví dụ, có thể có trị số x nằm trong khoảng từ 0,20 đến khoảng 0,55, và trị số y nằm trong khoảng từ 0,20 đến khoảng 0,55. Tuy nhiên, như đã nêu độ đồng nhất chính xác và lượng của mỗi loại chất lân quang trong chế phẩm lân quang có thể thay đổi theo nhu cầu của người sử dụng cuối cùng. Ví dụ, chế phẩm này có thể được sử dụng cho các LED được dự định để dùng cho đèn rọi sau của màn hình tinh thể lỏng (liquid crystal display-LCD). Trong ứng dụng này, điểm màu LED sẽ được điều chỉnh một cách thích hợp dựa trên màu trắng, màu đỏ, màu xanh lá, và màu xanh da trời mong muốn sau khi đi qua LCD/tổ hợp bộ lọc màu. Danh sách các chất lân quang tiềm năng để trộn được nêu ở đây không bị giới hạn và chất lân quang được pha tạp mangan có công thức I có thể được trộn với các chất lân quang khác nhau với khả năng phát xạ khác nhau để đạt được phân bố năng lượng phổ mong muốn.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ dưới đây chỉ nhằm minh họa, và không được hiểu là nhằm giới hạn phạm vi bảo hộ của sáng chế theo cách bất kỳ.

Ví dụ so sánh 1: Tổng hợp chất lân quang không có mặt các hạt tro

Chất lân quang có công thức I được điều chế bằng cách thực hiện quy trình tổng hợp mà không sử dụng các hạt Teflon™. Dung dịch thứ nhất được điều chế bằng cách hòa tan 16,2 gam KHF_2 và 0,268 gam K_2MnF_6 trong 130 mililit (ml) HF (48%) (loại bán dẫn-LOBA Chemie) trong cốc có mỏ. Dung dịch thứ hai được điều chế bằng cách hòa tan 0,608 gam K_2MnF_6 trong 42 ml HF (48%). Dung dịch thứ ba được điều chế bằng cách hòa tan 30 ml H_2SiF_6 trong 120 ml HF (40%) (Aldrich). Trong khi khuấy dung dịch thứ nhất trong cốc có mỏ ở tốc độ 200 vòng/phút, dung dịch thứ hai và dung dịch thứ ba được bổ sung từ từ vào dung dịch thứ nhất trong khoảng 8 phút cho đến khi thu được chất kết tủa. Tiếp tục khuấy trong khoảng 1-2 phút. Chất kết tủa được lọc sau đó rửa 3 lần bằng axeton và axit axetic. Tiếp theo rửa bằng nước. Cuối cùng, sản phẩm thu được được làm khô trong chân không ở khoảng 100 độ bách phân để thu được bột chất lân quang.

Các ví dụ 1-7: Tổng hợp chất lân quang với sự có mặt của các hạt trơ

Các chất trong các ví dụ 1-7 được điều chế bằng cách tiến hành quy trình tổng hợp có sử dụng các hạt Teflon™. Dung dịch thứ nhất, dung dịch thứ hai và dung dịch thứ ba được điều chế theo cách tương tự như được mô tả trong ví dụ so sánh 1. Các chất trong các ví dụ 1-7 được tổng hợp bằng quy trình như được mô tả trong ví dụ so sánh 1 chỉ khác ở chỗ các hạt Teflon™ với kích cỡ định trước và với lượng định trước được cho vào trong cốc với dung dịch thứ nhất trước khi bổ sung dung dịch thứ hai và dung dịch thứ ba vào dung dịch thứ nhất. Kích cỡ và lượng của hạt Teflon™ được sử dụng trong các ví dụ 1-7 được đưa ra trong bảng 1.

Bột chất lân quang thu được được tạo thành trong các ví dụ 1-7 được phân tích cấu trúc tinh thể của chúng bằng cách sử dụng phương pháp nhiễu xạ bột tia X. Bột được xác định là có cấu trúc tinh thể tương tự với K_2SiF_6 , xác nhận việc tạo thành phức florua. Hơn nữa, phổ phát xạ của các bột này được đo bằng cách sử dụng quang phổ kế. Các bột này phát huỳnh quang màu đỏ khi được kích thích bởi UV hoặc ánh sáng màu xanh da trời, chứng tỏ sự tạo thành chất lân quang dạng phức được pha tạp mangan, nghĩa là chất lân quang có công thức $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$. Chất lân quang ở các ví dụ 1-7 được đo hiệu suất lượng tử ở chiều dài bước sóng kích thích 450 nm bằng cách sử dụng hệ thống đo hiệu suất lượng tử. Hiệu suất lượng tử của

chất lân quang nêu ở các ví dụ 1-7 được đo nằm trong khoảng từ khoảng 80-90. Ngoài ra, hiệu suất của các ví dụ 1-7 có thể so sánh được với hiệu suất của ví dụ so sánh 1.

Sau đó, các chất lân quang ở các ví dụ 1-7 được phân tích bằng cách sử dụng thiết bị phân tích cỡ hạt (Malvern). Bảng 1 cũng chỉ ra cỡ hạt D10/D50/D90 của chất lân quang ở ví dụ so sánh 1 và các ví dụ 1-7. Có thể dễ dàng nhận thấy rằng các chất lân quang ở các ví dụ 1-7 bao gồm các hạt có cỡ hạt D10/D50/D90 lớn hơn nhiều so với các chất lân quang ở ví dụ so sánh 1.

Bảng 1

Mẫu	Hạt Teflon™		Sự phân bố cỡ hạt		
	Cỡ hạt (mm)	Lượng (số hạt)	D10 (micron)	D50 (micron)	D90 (micron)
Ví dụ so sánh 1	--	--	35,6	62,0	102,0
Ví dụ 1	5	30	19,8	32,2	49,7
Ví dụ 2	10	30	15,2	25,3	40,4
Ví dụ 3	5	50	20,8	34,7	54,7
Ví dụ 4	10	50	14,4	24,3	39,5
Ví dụ 5	5 và 10	25 mỗi cỡ hạt	17,4	26,9	40,7

Mặc dù chỉ một số dấu hiệu nhất định của sáng chế được minh họa và mô tả trong bản mô tả này, các cải biến và thay đổi khác có thể được tiến hành bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này. Do đó, cần phải hiểu rằng các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo được nhằm để bao gồm tất cả các cải biến và thay đổi thuộc phạm vi của sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình tổng hợp chất lân quang được pha tạp mangan có công thức I,



quy trình này bao gồm bước:

cho dung dịch thứ nhất tiếp xúc với dung dịch thứ hai và dung dịch thứ ba với sự có mặt của nhiều hạt trơ, trong đó dung dịch thứ nhất và dung dịch thứ hai chứa chế phẩm có công thức II: $A_x[MnF_y]$ và dung dịch thứ ba chứa nguồn M,

trong đó:

A là Li, Na, K, Rb, Cs, hoặc tổ hợp của chúng;

M là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Hf, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc tổ hợp của chúng;

x là trị số tuyệt đối của điện tích của ion $[MF_y]$; và

y bằng 5, 6 hoặc 7.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó nhiều hạt trơ chứa polytetrafloetylen.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó cỡ hạt trung bình của nhiều hạt trơ nằm trong khoảng từ khoảng 1 milimet đến khoảng 10 milimet.

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó tỷ lệ phần trăm thể tích của nhiều hạt trơ trong dung dịch thứ nhất nằm trong khoảng từ khoảng 5 phần trăm đến khoảng 50 phần trăm.

5. Quy trình theo điểm 1, trong đó:

A là Na, K, Rb, Cs, hoặc tổ hợp của chúng;

M là Si, Ge, Ti, hoặc tổ hợp của chúng; và

y bằng 6.

6. Quy trình theo điểm 1, trong đó ít nhất một trong số dung dịch thứ nhất, dung dịch thứ hai, và dung dịch thứ ba chứa axit flohydric.

7. Quy trình theo điểm 1, trong đó nguồn M bao gồm axit hexaflosilicic.

8. Quy trình theo điểm 1, trong đó dung dịch thứ nhất còn chứa nguồn A.
9. Quy trình theo điểm 8, trong đó nguồn A bao gồm kali hydroflorua (KHF_2), kali florua (KF), hoặc tổ hợp của chúng.
10. Quy trình theo điểm 1, trong đó chế phẩm có công thức II là K_2MnF_6 .
11. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất lân quang được pha tạp mangan có công thức I là $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$.
12. Quy trình theo điểm 1, trong đó trong bước cho dung dịch thứ nhất tiếp xúc với dung dịch thứ hai và dung dịch thứ ba, dung dịch thứ nhất được khuấy.
13. Quy trình theo điểm 1, còn bao gồm bước hóa già dung dịch kết hợp gồm dung dịch thứ nhất, dung dịch thứ hai, và dung dịch thứ ba sau bước tiếp xúc.
14. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này bao gồm bước tạo thành nhiều hạt chất lân quang được pha tạp mangan có công thức I, và nhiều hạt này có phân bố cỡ hạt có trị số D50 nằm trong khoảng từ khoảng 15 micron đến khoảng 25 micron.
15. Quy trình tổng hợp chất lân quang được pha tạp mangan theo điểm 11, quy trình này bao gồm bước:

cho dung dịch thứ nhất tiếp xúc với dung dịch thứ hai và dung dịch thứ ba với sự có mặt của nhiều hạt trợ, trong đó dung dịch thứ nhất bao gồm phần thứ nhất của chế phẩm có công thức $\text{K}_2[\text{MnF}_6]$ và nguồn A, dung dịch thứ hai bao gồm phần thứ hai của chế phẩm có công thức $\text{K}_2[\text{MnF}_6]$, và dung dịch thứ ba bao gồm axit hexaflosilixic, và trong đó ít nhất một trong số dung dịch thứ nhất, dung dịch thứ hai, và dung dịch thứ ba còn chứa dung dịch nước axit flohydric.

1/1

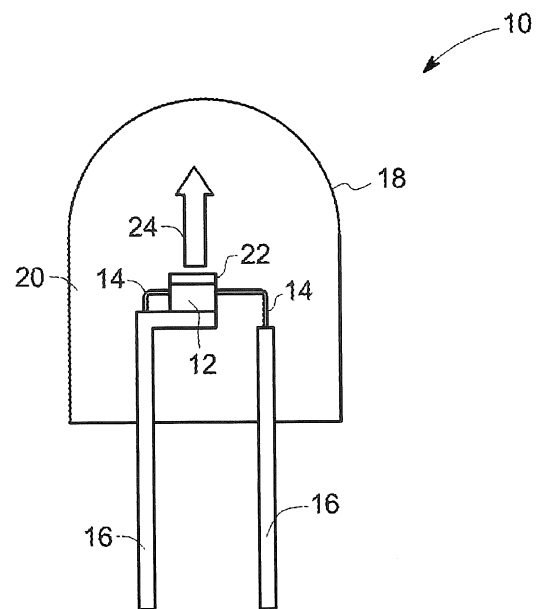


FIG. 1

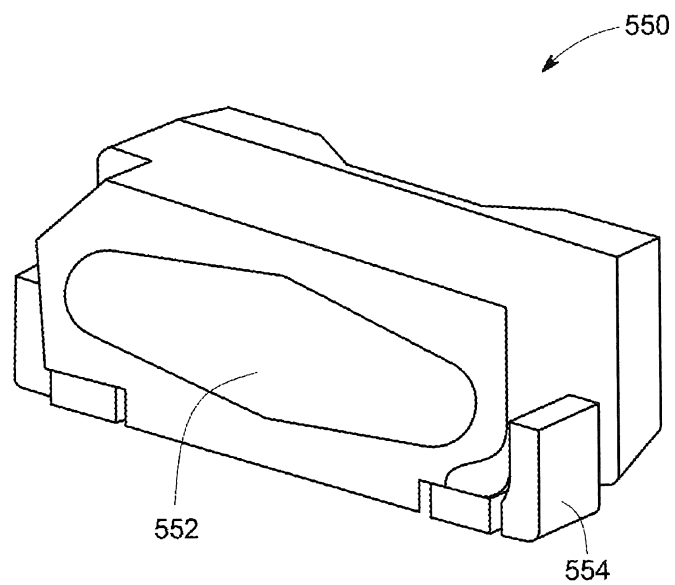


FIG. 2