



(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)



1-0044929

(51)^{2006.01} C09K 11/61; C09K 11/66; C09K 11/67; (13) B
C09K 11/62

(21) 1-2017-03251 (22) 12/01/2016
(86) PCT/US2016/012925 12/01/2016 (87) WO2016/133606 25/08/2016
(30) 62/118,703 20/02/2015 US; 14/950,679 24/11/2015 US
(45) 25/04/2025 445 (43) 27/11/2017 356A
(71) GENERAL ELECTRIC COMPANY (US)
1 River Road, Schenectady, NY 12345, United States of America
(72) MURPHY, James, Edward (US); SISTA, Srinivas, Prasad (IN).
(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ CHẤT LÂN QUANG PHA TẠP MN4+ VÀ QUY TRÌNH
ĐIỀU CHẾ CHẤT LÂN QUANG PHA TẠP MN4+ BỀN MÀU

(21) 1-2017-03251

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình điều chế chất lân quang pha tạp Mn^{+4} có công thức (I):



bao gồm bước bổ sung từ từ dung dịch thứ vào dung dịch thứ hai, từ từ tháo dung dịch sản phẩm ra khỏi thiết bị phản ứng trong khi thể tích của dung dịch sản phẩm trong thiết bị phản ứng duy trì không đổi;

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, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc tổ hợp của chúng;

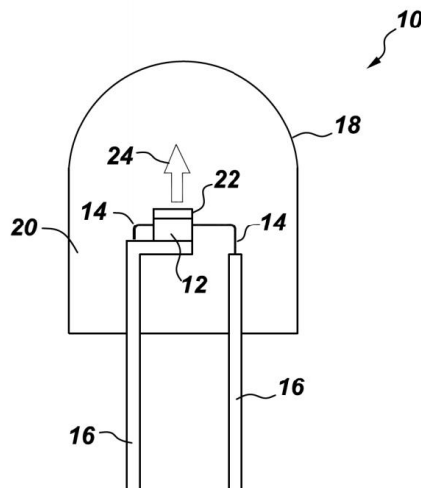
x là trị số tuyệt đối của điện tích của ion $[MF_y]$;

y bằng 5, 6 hoặc 7.

Dung dịch thứ nhất chứa nguồn M và HF và dung dịch thứ hai chứa nguồn Mn đi vào thiết bị phản ứng với sự có mặt của nguồn A.

Sáng chế cũng đề cập đến các chất lân quang pha tạp Mn^{4+} thu được bằng quy trình tổng hợp này, thiết bị chiếu sáng và thiết bị đèn nền chứa chất lân quang này.

Fig. 1



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến các quy trình để tổng hợp chất lân quang pha tạp Mn^{4+} , thiết bị chiếu sáng và thiết bị đèn nền chứa chất lân quang và quy trình điều chế chất lân quang này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Chất lân quang phát màu đỏ trên cơ sở các vật chất florua dạng phức được hoạt hóa bằng Mn^{4+} , như các chất được mô tả trong US 7,358,542, US 7,497,973, và US 7,648,649, có thể được sử dụng kết hợp với chất lân quang phát màu vàng/màu xanh lá như YAG:Ce 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 đèn LED màu xanh dương, tương đương với CRI được tạo ra bởi đèn huỳnh quang, đèn sợi đốt và đèn halogen hiện hành. Các vật chất này hấp thụ ánh sáng màu xanh dương một cách mạnh mẽ và phát một cách hiệu quả ở bước sóng nằm trong khoảng từ 610nm đến 658nm ra màu đỏ hơi đậm/hồng ngoại gần. Do đó, hiệu quả phát sáng được tối đa hóa hơn so với chất lân quang đỏ mà có khả năng phát đáng kể trong vùng màu đỏ đậm hơn tại đó độ nhạy của mắt là thấp. Hiệu suất lượng tử có thể lớn hơn 85% trong vùng kích thích màu xanh dương (440-460nm). Ngoài ra, việc sử dụng các chất lân quang đỏ này để cho thiết bị hiển thị có thể tạo ra gam màu và hiệu quả cao.

Các quy trình để điều chế các vật chất được mô tả trong tài liệu khoa học và patent thường bao gồm việc trộn các nguyên liệu thô và kết tủa sản phẩm. Một số ví dụ về các quy trình theo mẻ này được mô tả trong Paulusz, A.G., J. Electrochem. Soc., 942-947 (1973), US 7,497,973, và US 8,491,816. Tuy nhiên, các vấn đề khi tăng quy mô và sự biến thiên tính chất của sản phẩm giữa các mẻ có thể là vấn đề quan trọng. Hơn nữa, các quy trình theo mẻ sản xuất các vật chất có khoảng cỡ hạt rộng gồm cả các hạt tương đối lớn. Các hạt lớn có thể làm tắc thiết bị phân phối, gây ra các vấn đề

khi sản xuất các gói LED, và còn có xu hướng lắng đọng không đều, dẫn đến sự phân bố không đồng nhất. Do đó, cần có các quy trình điều chế chất lân quang đỏ mà có thể tạo ra sản phẩm có cỡ hạt trung bình nhỏ hơn và mức độ phân bố cỡ hạt hẹp hơn, và cho phép kiểm soát tốt hơn các tính chất cuối cùng của sản phẩm trong khi vẫn duy trì hiệu năng chiếu sáng và các ứng dụng hiển thị.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Tóm lại là, theo một khía cạnh, sáng chế đề cập đến các quy trình để tổng hợp chất lân quang pha tạp Mn^{4+} có công thức I:



I

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, 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.

Quy trình bao gồm bước bổ sung từ từ dung dịch thứ nhất chứa nguồn M và HF và dung dịch thứ hai chứa nguồn Mn vào thiết bị phản ứng với sự có mặt của nguồn A, để tạo thành dung dịch sản phẩm chứa chất lân quang pha tạp Mn^{4+} ; và từ từ tháo dung dịch sản phẩm ra khỏi thiết bị phản ứng; trong đó thể tích dung dịch sản phẩm trong thiết bị phản ứng vẫn giữ không đổi.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến chất lân quang pha tạp Mn^{4+} có công thức I.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Các dấu hiệu, khía cạnh, và ưu điểm này và khác của sáng chế sẽ được hiểu rõ hơn khi đọc phần mô tả sau có dựa vào hình vẽ kèm theo trong đó các chi tiết được đánh số như nhau trong toàn bộ các hình vẽ, trong đó:

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

FIG.2 là hình chiếu cắt ngang dưới dạng giản đồ của thiết bị chiếu sáng theo khác phương án của sáng chế;

FIG.3 là hình chiếu cắt ngang dưới dạng giản đồ của thiết bị chiếu sáng theo phương án khác nữa của sáng chế;

FIG.4 là hình phối cảnh cắt trích của thiết bị chiếu sáng theo một phương án của sáng chế;

FIG.5 là hình phối cảnh dưới dạng giản đồ của thiết bị được gắn vào bề mặt (surface-mounted device-SMD) của đèn nền LED.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các chất lân quang pha tạp Mn^{4+} có công thức I là các vật chất florua dạng phức, hoặc các hợp chất phối trí, chứa ít nhất một tâm phối trí, được bao quanh bởi các ion florua đóng vai trò làm các phối tử, và được bù điện tích bằng các ion trái dấu nếu cần. Ví dụ, $K_2SiF_6:Mn^{4+}$, tâm phối trí là Si và ion trái dấu là K. Phức florua đôi khi được viết dưới dạng kết hợp của florua đơn, nhị phân nhưng sự biểu diễn này 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 hoạt hóa (Mn^{4+}) cũng đóng vai trò làm tâm phối trí, thay thế cho một phần của tâm của mạng chủ, ví dụ, Si. Mạng chủ (bao gồm các ion trái dấu) có thể biến đổi thêm đặc tính kích thích và phát của ion hoạt hóa.

Theo phương án cụ thể, tâm phối trí của chất lân quang, nghĩa là, M trong công thức I, là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, hoặc tổ hợp của chúng. Cụ thể hơn là, tâm phối trí là Si, Ge, Ti, hoặc tổ hợp của chúng, và ion trái dấu, hoặc A trong công thức I, là Na, K, Rb, Cs, hoặc tổ hợp của chúng, và y bằng 6. Ví dụ về chất lân quang có công thức I gồm $K_2[SiF_6]:Mn^{4+}$, $K_2[TiF_6]:Mn^{4+}$, $K_2[SnF_6]:Mn^{4+}$, $Cs_2[TiF_6]$, $Rb_2[TiF_6]$, $Cs_2[SiF_6]$,

$\text{Rb}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{Na}_2[\text{TiF}_6] \cdot \text{Mn}^{4+}$, $\text{Na}_2[\text{ZrF}_6] \cdot \text{Mn}^{4+}$, $\text{K}_3[\text{ZrF}_7] \cdot \text{Mn}^{4+}$, $\text{K}_3[\text{BiF}_6] \cdot \text{Mn}^{4+}$, $\text{K}_3[\text{YF}_6] \cdot \text{Mn}^{4+}$, $\text{K}_3[\text{LaF}_6] \cdot \text{Mn}^{4+}$, $\text{K}_3[\text{GdF}_6] \cdot \text{Mn}^{4+}$, $\text{K}_3[\text{NbF}_7] \cdot \text{Mn}^{4+}$, $\text{K}_3[\text{TaF}_7] \cdot \text{Mn}^{4+}$. Theo các phương án cụ thể, chất lân quang có công thức I là $\text{K}_2\text{SiF}_6 \cdot \text{Mn}^{4+}$.

Lượng mangan trong chất lân quang pha tạp Mn^{4+} có công thức I có thể nằm trong khoảng từ 1,2%mol (khoảng 0,3% trọng lượng) đến khoảng 16,5%mol (khoảng 4% trọng lượng). Theo các phương án cụ thể, lượng mangan có thể nằm trong khoảng từ khoảng 2%mol (khoảng 0,5% trọng lượng) đến 13,4%mol (khoảng 3,3% trọng lượng), hoặc từ khoảng 2%mol đến 12,2%mol (khoảng 3% trọng lượng), hoặc từ khoảng 2%mol đến 11,2%mol (khoảng 2,76% trọng lượng), hoặc từ khoảng 2%mol đến khoảng 10%mol (khoảng 2,5% trọng lượng), hoặc từ khoảng 2%mol đến 5,5%mol (khoảng 1,4% trọng lượng), hoặc từ khoảng 2%mol đến khoảng 3,0%mol (khoảng 0,75% trọng lượng).

Quy trình theo sáng chế bao gồm bước từ từ bổ sung dung dịch thứ nhất chứa nước HF và nguồn M và dung dịch thứ hai chứa nguồn Mn vào thiết bị phản ứng với sự có mặt của nguồn A. Thể tích dung dịch sản phẩm trong thiết bị phản ứng được duy trì ở mức cân bằng bằng cách tháo dung dịch sản phẩm ở tốc độ gần như bằng tốc độ bổ sung các dung dịch nguyên liệu vào thiết bị phản ứng. Các dung dịch nguyên liệu gồm ít nhất là dung dịch thứ nhất và dung dịch thứ hai, cùng với các dung dịch khác mà có thể được bổ sung vào thiết bị phản ứng trước hoặc trong khi tháo. Theo một số phương án, các dung dịch nguyên liệu có thể được bổ sung vào thiết bị phản ứng trong suốt giai đoạn ban đầu khi thiết bị phản ứng được nạp đến thể tích cân bằng mà không tháo dung dịch sản phẩm. Thể tích cân bằng là thể tích mà duy trì không đổi trong khi dung dịch sản phẩm được tháo ra, và xấp xỉ bằng với lượng các dung dịch nguyên liệu được bổ sung vào thiết bị phản ứng trong năm phút, đặc biệt là trong ba phút, đặc biệt hơn là trong hai phút, và thậm chí đặc biệt hơn nữa là trong một phút. Thể tích cân bằng có thể nhỏ hơn 35% tổng thể tích của tất cả các dung dịch nguyên liệu, đặc biệt là nhỏ hơn 25% tổng thể tích của tất cả các dung dịch nguyên liệu, và đặc biệt hơn là nhỏ hơn 15% tổng thể tích của tất cả các dung dịch nguyên liệu. Theo các phương án trong đó tổng lượng dung dịch nguyên liệu là khoảng 1000ml, thể tích cân bằng có

thể nằm trong khoảng từ khoảng 70ml đến 200ml, đặc biệt là từ khoảng 100ml đến 150ml. Thể tích dung dịch sản phẩm duy trì không đổi từ thời điểm mà bắt đầu tháo dung dịch sản phẩm cho đến khi ngưng việc tháo dung dịch sản phẩm, hoặc cho đến khi việc bổ sung tất cả các nguyên liệu được hoàn thành hoặc nói cách khác là được ngưng lại. Sau khi việc tháo bắt đầu, tốc độ tháo là gần như bằng toàn bộ tốc độ bổ sung tất cả các nguyên liệu vào thiết bị phản ứng sao cho thể tích của dung dịch sản phẩm duy trì gần như không đổi trong giai đoạn tháo. Trong văn cảnh của sáng chế, cụm từ ‘duy trì gần như không đổi’ có nghĩa là thể tích của dung dịch sản phẩm thay đổi ít hơn khoảng 50% trong suốt thời gian khi dung dịch sản phẩm được tháo ra, đặc biệt là nhỏ hơn khoảng 20%, và đặc biệt hơn là nhỏ hơn khoảng 10%.

Thời gian phản ứng, tức là, độ dài của thời gian bổ sung và tháo, không bị giới hạn. Theo một số phương án, thời gian này có thể nằm trong khoảng từ khoảng một giờ đến khoảng hai giờ. Theo một số phương án, tốc độ nạp nguyên liệu có thể được điều chỉnh để tạo ra khoảng 10g sản phẩm mỗi phút. Tốc độ nạp nguyên liệu, tốc độ tháo, và thể tích cân bằng có thể được chọn sao cho thời gian lưu của sản phẩm chất lân quang trong thiết bị phản ứng nằm trong khoảng từ khoảng 5 giây đến khoảng 10 phút, đặc biệt là từ khoảng 30 giây đến khoảng 5 phút, đặc biệt hơn là khoảng 30 giây đến khoảng 2 phút, thậm chí đặc biệt hơn nữa là khoảng một phút.

Theo một số phương án, thiết bị phản ứng có thể được nạp trước nguyên liệu được chọn từ HF, nguồn A, các hạt chất lân quang pha tạp Mn^{4+} chế tạo sẵn, hoặc tổ hợp của chúng. Chất không phải dung môi hoặc đối dung môi cho sản phẩm chất lân quang cũng có thể được đưa vào phần nạp trước. Nguyên liệu thích hợp cho đối dung môi bao gồm axeton, axit axetic, isopropanol, etanol, metanol, axetonitril, dimetyl formamit, hoặc tổ hợp của chúng. Cách khác, đối dung môi có thể được chứa trong dung dịch nguyên liệu bất kỳ, hoặc trong dung dịch nguyên liệu riêng biệt mà không có nguồn M hoặc Mn, đặc biệt là trong dung dịch nguyên liệu mà chứa nguồn A không chứa nguồn M hoặc Mn.

Quy trình theo sáng chế có thể tối thiểu hóa lượng nguyên liệu thô được sử dụng để điều chế các chất lân quang có công thức I. Cụ thể là, lượng nguyên liệu độc

hại như HF có thể được giảm đi một cách đáng kể so với quy trình theo mẻ. Khi lượng HF được giảm đi, dung dịch sản phẩm có thể chứa mức nguyên liệu thô cao hơn so với quy trình theo mẻ. Theo một số phương án, dung dịch sản phẩm chứa ít nhất 10% chất rắn hòa tan, đặc biệt là ít nhất 19% chất rắn hòa tan, sau khi bắt đầu tháo. Ngoài ra, hiệu suất sản phẩm có thể cao hơn so với các quy trình theo mẻ. Ví dụ, hiệu suất sản phẩm từ các quy trình theo sáng chế có thể cao đến 85-95%, trong khi đó hiệu suất từ các quy trình theo mẻ thường chỉ nằm trong khoảng từ 60% đến 75%.

Dung dịch thứ nhất gồm nước HF và nguồn M. Nguồn M có thể là hợp chất chứa Si, có độ hòa tan tốt trong dung dịch, ví dụ, H_2SiF_6 , Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Rb_2SiF_6 , Cs_2SiF_6 , SiO_2 hoặc tổ hợp của chúng, cụ thể là H_2SiF_6 . Việc sử dụng H_2SiF_6 là có lợi vì nó có độ hòa tan rất cao trong nước, và nó không chứa tạp chất là nguyên tố kim loại kiềm. Nguồn M có thể là hợp chất đơn hoặc kết hợp của hai hoặc nhiều hợp chất. Nồng độ HF trong dung dịch thứ nhất có thể là ít nhất 25% trọng lượng, đặc biệt là ít nhất 30% trọng lượng, đặc biệt hơn là ít nhất 35% trọng lượng. Nước có thể được bổ sung vào dung dịch thứ nhất, giảm nồng độ của HF, để làm giảm cỡ hạt và cải thiện hiệu suất sản phẩm. Nồng độ của nguyên liệu được sử dụng làm nguồn M có thể là $\leq 25\%$ trọng lượng, đặc biệt là $\leq 15\%$ trọng lượng.

Dung dịch thứ hai chứa nguồn Mn, và có thể còn chứa nước HF làm dung môi. Các nguyên liệu thích hợp để sử dụng làm nguồn Mn gồm, ví dụ, K_2MnF_6 , KMnO_4 , K_2MnCl_6 , MnF_4 , MnF_3 , MnF_2 , MnO_2 , và các tổ hợp của chúng, và đặc biệt là K_2MnF_6 . Nồng độ của hợp chất hoặc các hợp chất được sử dụng làm nguồn Mn là không bị giới hạn; và thường được hạn chế bằng độ hòa tan của nó trong dung dịch. Nồng độ HF trong dung dịch thứ hai có thể ít nhất là 20% trọng lượng, đặc biệt là ít nhất 40% trọng lượng.

Các dung dịch thứ nhất và thứ hai được bổ sung vào thiết bị phản ứng với sự có mặt của nguồn A trong khi khuấy dung dịch sản phẩm. Lượng nguyên liệu thô được sử dụng thường tương ứng với thành phần mong muốn, ngoại trừ việc lượng dư nguồn A có thể có mặt. Tốc độ dòng có thể được điều chỉnh sao cho các nguồn M và Mn được bổ sung theo tỷ lệ tỷ lệ lượng thô trong khi nguồn A là nhiều hơn lượng tỷ lệ.

Trong nhiều phương án, nguồn A được bổ sung với lượng dư mol nằm trong khoảng từ khoảng 150% đến 300%, đặc biệt là với lượng dư mol nằm trong khoảng từ khoảng 175% đến 300%. Ví dụ, trong K_2SiF_6 pha tạp Mn, lượng tỷ lệ của K cần thiết là 2 mol trên một mol K_2SiF_6 pha tạp Mn, và lượng KF hoặc KHF_2 được sử dụng nằm trong khoảng từ khoảng 3,5 mol đến khoảng 6 mol sản phẩm chất lân quang.

Nguồn A có thể là hợp chất đơn hoặc hỗn hợp của hai hoặc nhiều hợp chất. Các nguyên liệu thích hợp gồm KF, KHF_2 , KOH, KCl, KBr, KI, $KOCH_3$ hoặc K_2CO_3 , đặc biệt là KF và KHF_2 , đặc biệt hơn là KHF_2 . Nguồn Mn mà chứa K, như K_2MnF_6 , có thể là nguồn K, đặc biệt là kết hợp với KF hoặc KHF_2 . Nguồn A có thể có trong một hoặc cả hai dung dịch thứ nhất và dung dịch thứ hai, có trong dung dịch thứ ba được bổ sung riêng rẽ, có trong bình phản ứng, hoặc trong kết hợp của một hoặc nhiều yếu tố này.

Sau khi dung dịch sản phẩm được tháo ra khỏi thiết bị phản ứng, chất lân quang pha tạp Mn^{4+} có thể được tách ra từ dung dịch sản phẩm bằng cách đơn giản là gạn dung môi ra hoặc bằng cách lọc, và được xử lý như được mô tả trong US 8,252,613 hoặc US 2015/0054400, với dung dịch đặc của hợp chất có công thức II trong nước axit flohydric;



II

trong đó

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

M là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, 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.

Hợp chất có công thức II gồm ít nhất là anion MF_y của hợp chất chủ của sản phẩm chất lân quang, và có thể còn gồm cation A^+ của hợp chất có công thức I. Đối với sản phẩm chất lân quang có công thức K_2SiF_6 pha tạp Mn, các nguyên liệu thích

hợp cho hợp chất có công thức II gồm H_2SiF_6 , Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Rb_2SiF_6 , Cs_2SiF_6 , hoặc tổ hợp của chúng, đặc biệt là H_2SiF_6 , K_2SiF_6 và các tổ hợp của chúng, đặc biệt hơn là K_2SiF_6 . Dung dịch xử lý là dung dịch bão hòa hoặc gần bão hòa của hợp chất có công thức II trong axit flohydric. Dung dịch gần bão hòa chứa lượng dư nước HF khoảng 1 đến 5% được bổ sung vào dung dịch bão hòa. Nồng độ HF trong dung dịch này nằm trong khoảng từ khoảng 25% (trọng lượng/thể tích) đến khoảng 70% (trọng lượng/thể tích), cụ thể là từ khoảng 40% (trọng lượng/thể tích) đến khoảng 50% (trọng lượng/thể tích). Các dung dịch ít đặc có thể dẫn đến sự hiệu năng của chất lân quang giảm. Lượng dung dịch xử lý được sử dụng nằm trong khoảng từ khoảng 2 đến 30 ml/g sản phẩm, đặc biệt là khoảng 5 đến 20 ml/g sản phẩm, đặc biệt hơn là khoảng 5 đến 15 ml/g sản phẩm.

Chất lân quang được xử lý có thể được lọc trong chân không, và được rửa bằng một hoặc nhiều dung môi để loại bỏ HF và các nguyên liệu thô không phản ứng. Các nguyên liệu thích hợp làm dung môi rửa gồm axit axetic và axeton, và các tổ hợp của chúng.

Biên độ (span) là số đo độ rộng của đường cong phân bố cỡ hạt đối với nguyên liệu hạt hoặc bột, và được xác định theo phương trình (1):

$$Span = \frac{(D_{90} - D_{10})}{D_{50}} \quad (1)$$

trong đó

D_{50} là cỡ hạt trung bình phân bố thể tích;

D_{90} là cỡ hạt phân bố thể tích mà lớn hơn cỡ hạt của 90% số hạt phân bố; và

D_{10} là cỡ hạt phân bố thể tích mà lớn hơn cỡ hạt của 10% số hạt phân bố.

Cỡ hạt của bột chất lân quang có thể được đo một cách thuận tiện bằng phương pháp nhiễu xạ laze, và phần mềm được cung cấp kèm theo các thiết bị có trên thị trường có thể xuất ra các trị số cỡ hạt D_{90} , D_{10} , và D_{50} và biên độ của sự phân bố. Đối với các hạt chất lân quang theo sáng chế, cỡ hạt D_{50} nằm trong khoảng từ khoảng

10 μ m đến khoảng 40 μ m, đặc biệt là từ khoảng 15 μ m đến khoảng 35 μ m, đặc biệt hơn là từ khoảng 20 μ m đến khoảng 30 μ m. Biên độ của phân bố cỡ hạt có thể là $\leq 1,0$, đặc biệt là $\leq 0,9$, đặc biệt hơn là $\leq 0,8$, và thậm chí đặc biệt hơn nữa là $\leq 0,7$. Cỡ hạt có thể được kiểm soát bằng cách điều chỉnh các tốc độ dòng, các nồng độ chất phản ứng, và thể tích cân bằng của dung dịch sản phẩm.

Sau khi sản phẩm chất lân quang được tách ra khỏi dung dịch sản phẩm, được xử lý và làm khô, nó có thể được ủ để cải thiện độ ổn định như được mô tả trong US 8,906,724. Trong các phương án này, sản phẩm chất lân quang được giữ ở nhiệt độ cao, trong khi tiếp xúc với khí quyển chứa chất oxy hóa chứa flo. Chất oxy hóa chứa flo có thể là F_2 , HF, SF_6 , BrF_5 , NH_4HF_2 , NH_4F , KF, AlF_3 , SbF_5 , ClF_3 , BrF_3 , KrF_2 , XeF_2 , XeF_4 , NF_3 , SiF_4 , PbF_2 , ZnF_2 , SnF_2 , CdF_2 hoặc tổ hợp của chúng. Theo phương án cụ thể, chất oxy hóa chứa flo là F_2 . Lượng chất oxy hóa trong khí quyển có thể thay đổi để thu được chất lân quang bền màu, cụ thể là cùng với sự thay đổi của thời gian và nhiệt độ. Khi chất oxy hóa chứa flo là F_2 , khí quyển có thể bao gồm ít nhất là 0,5% F_2 , mặc dù nồng độ thấp hơn cũng có thể hữu hiệu trong một vài phương án. Cụ thể, khí quyển có thể bao gồm ít nhất là 5% F_2 và cụ thể hơn ít nhất là 20% F_2 . Khí quyển còn có thể bao gồm nitơ, heli, neon, argon, krypton, xenon, trong hỗn hợp bất kỳ với chất oxy hóa chứa flo. Theo phương án cụ thể, khí quyển gồm có khoảng 20% F_2 và khoảng 80% nitơ.

Nhiệt độ tại đó chất lân quang được cho tiếp xúc với chất oxy hóa chứa flo là nhiệt độ bất kỳ nằm trong khoảng từ 200°C đến khoảng 700°C, đặc biệt là nằm trong khoảng từ 350°C đến khoảng 600°C trong quá trình tiếp xúc, và theo một số phương án từ khoảng 500°C đến khoảng 600°C. Chất lân quang được cho tiếp xúc với chất oxy hóa trong thời gian đủ để chuyển hóa nó thành chất lân quang bền màu. Thời gian và nhiệt độ là có liên quan với nhau, và có thể được điều chỉnh cùng với nhau, ví dụ, tăng thời gian trong khi giảm nhiệt độ, hoặc tăng nhiệt độ trong khi giảm thời gian. Theo phương án cụ thể, thời gian ít nhất là một giờ, đặc biệt là ít nhất bốn giờ, đặc biệt hơn là ít nhất sáu giờ, và đặc biệt nhất là ít nhất tám giờ.

Sau khi giữ ở nhiệt độ cao trong khoảng thời gian mong muốn, nhiệt độ trong lò nung có thể được giảm xuống với tốc độ được kiểm soát trong khi duy trì khí quyển oxy hóa trong thời gian làm nguội ban đầu. Sau thời gian làm nguội ban đầu, tốc độ làm nguội có thể được kiểm soát với tốc độ giống hoặc khác nhau, hoặc có thể không được kiểm soát. Theo một số phương án, tốc độ làm nguội được kiểm soát ít nhất cho đến khi đạt đến nhiệt độ 200°C. Theo phương án khác, tốc độ làm nguội được kiểm soát ít nhất cho đến khi đạt đến nhiệt độ tại đó là an toàn để làm sạch khí quyển. Ví dụ, nhiệt độ có thể được giảm xuống đến khoảng 50°C trước khi việc làm sạch khí quyển flo bắt đầu. Việc làm giảm nhiệt độ với tốc độ được kiểm soát $\leq 5^{\circ}\text{C}$ mỗi phút có thể tạo ra sản phẩm chất lân quang có đặc tính tốt hơn việc giảm nhiệt độ với tốc độ $10^{\circ}\text{C}/\text{phút}$. Theo một số phương án, tốc độ có thể được kiểm soát $\leq 5^{\circ}\text{C}$ mỗi phút, cụ thể là $\leq 3^{\circ}\text{C}$ mỗi phút, cụ thể hơn là với tốc độ $\leq 1^{\circ}\text{C}$ mỗi phút.

Khoảng thời gian trong đó nhiệt độ được giảm xuống với tốc độ được kiểm soát có liên quan đến nhiệt độ tiếp xúc và tốc độ làm nguội. Ví dụ, khi nhiệt độ tiếp xúc là 540°C và tốc độ làm nguội là $10^{\circ}\text{C}/\text{phút}$, khoảng thời gian để kiểm soát tốc độ làm nguội có thể nhỏ hơn một giờ, sau đó nhiệt độ có thể được để cho giảm đến nhiệt độ làm sạch hoặc nhiệt độ môi trường mà không cần kiểm soát bên ngoài. Khi nhiệt độ tiếp xúc là 540°C và tốc độ làm nguội là $\leq 5^{\circ}\text{C}$ mỗi phút, thì thời gian làm nguội có thể nhỏ hơn hai giờ. Khi nhiệt độ tiếp xúc là 540°C và tốc độ làm nguội là $\leq 3^{\circ}\text{C}$ mỗi phút, thì thời gian làm nguội có thể nhỏ hơn ba giờ. Khi nhiệt độ tiếp xúc là 540°C và tốc độ làm nguội là $\leq 1^{\circ}\text{C}$ mỗi phút, thì thời gian làm nguội có thể nhỏ hơn bốn giờ. Ví dụ, nhiệt độ có thể được giảm xuống đến khoảng 200°C trong khi làm nguội có kiểm soát, thì việc kiểm soát có thể dừng lại. Sau thời gian làm nguội có kiểm soát, nhiệt độ có thể giảm với tốc độ cao hoặc thấp hơn tốc độ kiểm soát ban đầu.

Cách cho chất lân quang tiếp xúc với chất oxy hóa chứa flo không bị giới hạn và có thể được thực hiện theo cách bất kỳ đủ để chuyển hóa chất lân quang thành chất lân quang bền màu có đặc tính mong muốn. Theo một số phương án, khoang chứa chất lân quang có thể được định mức và tiếp theo được bịt kín sao cho tạo ra sự quá áp khi khoang này được gia nhiệt, và trong các khoang khác, hỗn hợp flo và nitơ được

thời qua quy trình ủ để đảm bảo áp suất đồng nhất hơn. Theo một số phương án, một lượng chất oxy hóa chứa flo bổ sung có thể được đưa vào sau một khoảng thời gian.

Chất lân quang được ủ này có thể được xử lý bằng dung dịch bão hòa hoặc gần như bão hòa của thành phần có công thức II trong nước axit flohydric, như được mô tả trong US 8,252,613. Lượng dung dịch xử lý được sử dụng nằm trong khoảng từ khoảng 10ml/g sản phẩm đến 20ml/g sản phẩm, đặc biệt là khoảng 10ml/g sản phẩm. Chất lân quang được ủ được xử lý này có thể được tách bằng cách lọc, rửa bằng các dung môi như axit axetic và axeton để loại bỏ các chất nhiễm bẩn và các vết nước, và được bảo quản trong khí nitơ.

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 là 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, từ 1 đến 90, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 20 đến 80, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 30 đến 70, là được dự định là các trị số như nằm trong khoảng từ 15 đến 85, từ 22 đến 68, từ 43 đến 51, từ 30 đến 32 v.v. là 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 kết hợp trị số số học khả dĩ 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.

Thiết bị chiếu sáng hoặc tổ hợp phát sáng hoặc đèn 10 theo một phương án của sáng chế được thể hiện trên FIG.1. Thiết bị chiếu sáng 10 bao gồm nguồn phát xạ chất bán dẫn, được thể hiện dưới dạng vi mạch điốt phát sáng (light emitting diode-LED) 12, và dây chì 14 được nối điện với vi mạch LED. Dây chì 14 có thể là dạng dây mảnh được đỡ bởi khung chì dày hơn 16 hoặc dây chì này có thể là điện cực tự đỡ và có thể bỏ qua khung chì. Dây chì 14 cung cấp dòng điện cho vi mạch LED 12 và do đó, làm cho nó phát xạ.

Đèn có thể bao gồm nguồn sáng UV hoặc màu xanh dương UV bằng chất bán dẫn bất kỳ mà có thể tạo ra ánh sáng trắng khi bức xạ phát ra của nó được hướng vào chất lân quang. Theo một phương án, nguồn sáng bằng chất bán dẫn là LED phát màu xanh dương pha tạp nhiều tạp chất khác nhau. Do đó, LED có thể bao gồm điốt bán dẫn dựa trên các lớp bán dẫn III-V, II-VI hoặc IV-IV thích hợp bất kỳ và có bước sóng phát ra nằm trong khoảng từ 250 đến 550nm. Cụ thể, LED có thể chứa ít nhất một lớp bán dẫn chứa GaN, ZnSe hoặc SiC. Ví dụ, LED có thể gồm hợp chất bán dẫn nitrua được thể hiện bằng 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 lớn hơn khoảng 250nm và nhỏ hơn khoảng 550nm. Theo các phương án cụ thể, vi mạch là LED phát tia UV gần hoặc phát màu xanh dương có bước sóng phát định nằm trong khoảng từ 400 đến khoảng 500nm. Các chất bán dẫn dùng cho LED là đã biết rõ trong lĩnh vực này. Nguồn phát xạ được mô tả trong bản mô tả này ở dạng LED cho tiện. Tuy nhiên, như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ này dùng để chỉ tất cả các nguồn phát xạ bán dẫn bao gồm, ví dụ, điốt laze bán dẫn. Ngoài ra, mặc dù sự thảo luận chung của các kết cấu để làm ví dụ theo sáng chế được đề cập trong bản mô tả này được tập trung vào các nguồn sáng trên cơ sở LED vô cơ, nhưng cần hiểu rằng vi mạch LED có thể được thay thế bởi nguồn phát xạ khác trừ khi có quy định khác và chỉ dẫn bất kỳ đến chất bán dẫn, LED bán dẫn, hoặc vi mạch LED sẽ chỉ là đại diện của nguồn phát xạ thích hợp bất kỳ, bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, điốt phát sáng hữu cơ.

Trong thiết bị chiếu sáng 10, chế phẩm chất lân quang 22 được ghép phát xạ vào vi mạch LED 12. Việc được ghép phát xạ được có nghĩa là các bộ phận được kết hợp với nhau nhờ đó sự phát xạ được phát ra từ bộ phận này được truyền đến bộ phận khác. Chế phẩm chất lân quang 22 được lắng phủ lên LED 12 bằng phương pháp thích hợp bất kỳ. Ví dụ, huyền phù trên nền nước chứa (các) chất lân quang có thể được tạo thành, và phủ dưới dạng lớp chất lân quang lên bề mặt LED. Theo một phương pháp dạng này, vữa silicon trong đó các hạt chất lân quang được tạo huyền phù một cách ngẫu nhiên được bố trí xung quanh LED. Phương pháp này chỉ là ví dụ về các vị trí có thể của chế phẩm chất lân quang 22 và LED 12. Do đó, chế phẩm chất lân quang 22 có thể được phủ lên hoặc trực tiếp lên bề mặt phát sáng của vi mạch LED 12 bằng

cách phủ và sấy khô huyền phù chất lân quang trên vi mạch LED 12. Trong trường hợp huyền phù trên nền silicon, huyền phù này được lưu hóa ở nhiệt độ thích hợp. Cả vỏ 18 và chất bao 20 đều phải trong suốt để cho phép ánh sáng trắng 24 truyền qua được các chi tiết này. Mặc dù không nhằm mục đích giới hạn, theo một số phương án, cỡ hạt trung bình của chế phẩm chất lân quang nằm trong khoảng từ 1 đến khoảng 50 micron, đặc biệt là từ khoảng 15 đến khoảng 35 micron.

Theo phương án khác, chế phẩm chất lân quang 22 được đặt rải rác bên trong vật liệu chất bao 20, thay cho việc được tạo thành trực tiếp trên vi mạch LED 12. Chất lân quang (ở dạng bột) có thể được đặt rải rác bên trong một vùng của vật liệu chất bao 20 hoặc trong toàn bộ thể tích của vật liệu chất bao. Ánh sáng màu xanh dương được phát bởi vi mạch LED 12 trộn với ánh sáng được phát bởi chế phẩm chất lân quang 22, và ánh sáng hỗn hợp hiện ra dưới dạng ánh sáng trắng. Nếu chất lân quang được đặt rải rác bên trong vật liệu chất bao 20, thì bột chất lân quang có thể được bổ sung vào tiền chất polyme hoặc silicon, được nạp xung quanh vi mạch LED 12, và sau đó, tiền chất polyme có thể được lưu hóa để hóa rắn vật liệu polyme hoặc silicon. Các phương pháp đặt chất lân quang rải rác đã biết khác cũng có thể được sử dụng, như nạp chuyển.

Theo một số phương án, vật liệu chất bao 20 là nền silicon có chỉ số khúc xạ R, và chứa, ngoài chế phẩm chất lân quang 22, chất pha loãng có độ hấp thụ nhỏ hơn khoảng 5% và chỉ số khúc xạ $R \pm 0,1$. Chất pha loãng có chỉ số khúc xạ $\leq 1,7$, đặc biệt là $\leq 1,6$, và đặc biệt hơn là $\leq 1,5$. Theo phương án cụ thể, chất pha loãng là có công thức II, và có chỉ số khúc xạ là khoảng 1,4. Việc bổ sung vật liệu không hoạt động quang học vào hỗn hợp chất lân quang/silicon có thể tạo ra sự phân phối thông lượng ánh sáng từ từ hơn xuyên suốt hỗn hợp chất lân quang/chất bao và có thể dẫn đến làm giảm hư tổn chất lân quang. Các chất thích hợp làm chất pha loãng bao gồm hợp chất florua như LiF, MgF₂, CaF₂, SrF₂, AlF₃, K₂NaAlF₆, KMgF₃, CaLiAlF₆, K₂LiAlF₆, và K₂SiF₆, có chỉ số khúc xạ nằm trong khoảng từ 1,38 (AlF₃ và K₂NaAlF₆) đến khoảng 1,43 (CaF₂), và polyme có chỉ số khúc xạ nằm trong khoảng từ 1,254 đến khoảng 1,7. Ví dụ không giới hạn về các polyme thích hợp để làm chất pha loãng bao gồm

polycacbonat, polyesters, nylon, polyeteimit, polyeteketon, và polyme có nguồn gốc từ styren, acrylat, metacrylat, vinyl, vinyl axetat, etylen, propylen oxit, và etylen oxit monome, và copolyme của chúng, bao gồm các dẫn xuất halogen hóa và không halogen hóa. Các bột polyme này có thể được kết hợp trực tiếp vào chất bao silicon trước khi lưu hóa silicon.

Theo phương án khác nữa, chế phẩm chất lân quang 22 được phủ lên bề mặt của vỏ 18, thay cho việc được tạo thành trên vi mạch LED 12. Tốt hơn, nếu chế phẩm chất lân quang được phủ lên bề mặt bên trong của vỏ 18, mặc dù chất lân quang có thể được phủ lên bề mặt bên ngoài của vỏ, nếu muốn. Chế phẩm chất lân quang 22 có thể được phủ lên toàn bộ bề mặt của vỏ hoặc chỉ phần trên cùng của bề mặt của vỏ. Ánh sáng màu xanh dương/UV được phát bởi vi mạch LED 12 trộn với ánh sáng được phát ra bởi chế phẩm chất lân quang 22, và ánh sáng hỗn hợp hiện ra dưới dạng ánh sáng trắng. Tất nhiên, chất lân quang có thể nằm ở hai hoặc toàn bộ ba vị trí bất kỳ hoặc ở vị trí bất kỳ thích hợp khác, như tách rời khỏi vỏ hoặc tích hợp vào LED.

FIG.2 minh họa kết cấu thứ hai của hệ thống theo sáng chế. Các số tương ứng với các hình từ FIG.1-4 (ví dụ 12 trên FIG.1 và 112 trên FIG.2) liên quan đến các kết cấu tương ứng trong mỗi hình vẽ, trừ khi có quy định khác. Kết cấu của phương án theo FIG.2 tương ứng với kết cấu của FIG.1, ngoại trừ chế phẩm chất lân quang 122 là được đặt rải rác bên trong vật liệu chất bao 120, thay cho việc được tạo thành trực tiếp trên vi mạch LED 112. Chất lân quang (ở dạng bột) có thể được đặt rải rác bên trong một vùng của vật liệu chất bao hoặc trong toàn bộ thể tích của vật liệu chất bao. Việc phát xạ (được thể hiện bằng mũi tên 126) được phát bởi vi mạch LED 112 trộn với ánh sáng được phát bởi chất lân quang 122, và ánh sáng hỗn hợp hiện ra dưới dạng ánh sáng trắng 124. Nếu chất lân quang được đặt rải rác bên trong vật liệu chất bao 120, thì bột chất lân quang có thể được bổ sung vào tiền chất polyme, và nạp xung quanh vi mạch LED 112. Tiếp theo, tiền chất polyme hoặc silicon có thể được lưu hóa để hóa rắn polyme hoặc silicon. Các phương pháp đặt chất lân quang rải rác đã biết khác cũng có thể được sử dụng, như đúc chuyển.

FIG.3 minh họa kết cấu có thể thứ ba của hệ thống theo sáng chế. Kết cấu của phương án này được thể hiện trên FIG.3 tương tự với kết cấu của FIG.1, ngoại trừ chế phẩm chất lân quang 222 được phủ lên bề mặt của vỏ 218, thay cho việc được tạo thành trên vi mạch LED 212. Tốt hơn, nếu chế phẩm chất lân quang 222 được phủ lên bề mặt bên trong của vỏ 218, mặc dù chất lân quang có thể được phủ lên bề mặt bên ngoài của vỏ, nếu muốn. Chế phẩm chất lân quang 222 có thể được phủ lên toàn bộ bề mặt của vỏ, hoặc chỉ phần trên cùng của bề mặt của vỏ. Ánh sáng phát xạ 226 được phát bởi vi mạch LED 212 trộn với ánh sáng được phát bởi chế phẩm chất lân quang 222, và ánh sáng hỗn hợp hiện ra dưới dạng ánh sáng trắng 224. Tất nhiên, các kết cấu của các hình từ FIG.1-3 có thể được kết hợp, và 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.

Trong kết cấu bất kỳ trong số các kết cấu nêu trên, đèn còn có thể bao gồm nhiều hạt tán xạ (không được thể hiện trên hình vẽ), được nhúng trong vật liệu chất bao. Hạt tán xạ có thể bao gồm, ví dụ, nhôm oxit hoặc titan oxit. Các hạt tán xạ tán xạ một cách hữu hiệu ánh sáng định hướng phát ra từ vi mạch LED, tốt hơn nếu với một lượng hấp thụ không đáng kể.

Như được thể hiện trong kết cấu thứ tư trên FIG.4, vi mạch LED 412 có thể được gắn vào trong cốc phản chiếu 430. Cốc 430 này có thể được làm từ hoặc được phủ bằng chất điện môi, như nhôm oxit, titan oxit, hoặc các bột điện môi khác đã biết trong lĩnh vực này, hoặc được phủ bằng kim loại phản chiếu, như nhôm hoặc bạc. Phần còn lại của kết cấu của phương án trên FIG.4 là tương tự như phần còn lại bất kỳ của các hình vẽ trên đây, và có thể bao gồm hai dây chì 416, dây dẫn 432, và vật liệu chất bao 420. Cốc phản chiếu 430 được đỡ bởi dây chì thứ nhất 416 và dây dẫn 432 được sử dụng để nối điện với vi mạch LED 412 bằng dây chì thứ hai 416.

Kết cấu khác (đặc biệt cho ứng dụng đèn nền) là điốt phát sáng 550 loại gắn vào bề mặt ("SMD"), ví dụ như được minh họa trên FIG.5. 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 chất lân quang được kích

thích bởi ánh sáng phát ra từ vi mạch LED. Các thiết bị đèn nền khác bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, TV, máy tính, điện thoại thông minh, máy tính bảng và các thiết bị cầm tay khác có màn hình bao gồm nguồn ánh sáng bán dẫn; và chất lân quang pha tạp Mn^{4+} bền màu theo sáng chế.

Khi được sử dụng với LED phát ở bước sóng nằm trong khoảng từ 350 đến 550nm và một hoặc nhiều chất lân quang thích hợp khác, hệ thống chiếu sáng thu được sẽ tạo ra ánh sáng có màu trắng. Đèn 10 còn có thể bao gồm hạt tán xạ (không được thể hiện trên hình vẽ), được nhúng trong vật liệu chất bao. Hạt tán xạ có thể bao gồm, ví dụ, nhôm oxit hoặc titan oxit. Các hạt tán xạ tán xạ một cách hữu hiệu ánh sáng định hướng phát ra từ vi mạch LED, tốt hơn nếu với một lượng hấp thụ không đáng kể.

Ngoài chất lân quang pha tạp Mn^{4+} bền màu, chế phẩm chất lân quang 22 có thể bao gồm một hoặc nhiều chất lân quang khác. Khi được sử dụng trong thiết bị chiếu sáng kết hợp với LED phát xạ màu xanh dương hoặc UV gần trong khoảng từ 250 đến 550nm, ánh sáng thu được được phát bởi tổ hợp này sẽ là ánh sáng trắng. Các nguồn chất lân quang khác như các chất lân quang màu xanh lá, màu xanh dương, màu vàng, màu đỏ, màu da cam, hoặc chất lân quang màu khác có thể được sử dụng trong hỗn hợp này để tùy biến màu trắng của ánh sáng thu được và tạo ra sự phân phối công suất phổ đặc trưng. Các chất khác thích hợp để sử dụng trong chế phẩm chất lân quang 22 gồm các polyme điện phát quang như các polyflorene, tốt hơn là poly(9,9-dioctylflorene) và các copolyme của chúng, như poly(9,9'-dioctylflorene-co-bis-N,N'-(4-butylphenyl)-diphenylamin) (F8-TFB); poly(vinylcarbazol) và polyphenylenvinylene và các dẫn xuất của chúng. Ngoài ra, lớp phát sáng có thể bao gồm thuốc nhuộm hoặc phức kim loại lân quang màu xanh dương, màu vàng, màu da cam, màu xanh lá hoặc màu đỏ, 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 dương). 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 dương ADS bao gồm ADS064BE, ADS065BE, và ADS070BE. Thuốc nhuộm màu đỏ ADS bao gồm ADS067RE, ADS068RE, ADS069RE, ADS075RE, ADS076RE, ADS067RE, và ADS077RE.

Nguồn chất lân quang thích hợp để sử dụng trong chế phẩm chất lân quang 22, ngoài chất lân quang pha tạp Mn^{4+} bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở:

$((Sr_{1-z}(Ca, Ba, Mg, Zn)_z)_{1-(x+w)}(Li, Na, K, Rb)_wCe_x)_3(Al_{1-y}Si_y)O_{4+y+3(x-w)}F_{1-y-3(x-w)}$, trong đó $0 < x \leq 0,10$, $0 \leq y \leq 0,5$, $0 \leq z \leq 0,5$, $0 \leq w \leq x$;

$(Ca, Ce)_3Sc_2Si_3O_{12}(CaSiG)$;

$(Sr, Ca, Ba)_3Al_{1-x}Si_xO_{4+x}F_{1-x}:Ce^{3+}$ (SASOF));

$(Ba, Sr, Ca)_5(PO_4)_3(Cl, F, Br, OH):Eu^{2+}, Mn^{2+}$; $(Ba, Sr, Ca)BPO_5:Eu^{2+}, Mn^{2+}$;

$(Sr, Ca)_{10}(PO_4)_6 \cdot vB_2O_3:Eu^{2+}$ (trong đó $0 < v \leq 1$);

$Sr_2Si_3O_8 \cdot 2SrCl_2:Eu^{2+}$; $(Ca, Sr, Ba)_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}, Mn^{2+}$; $BaAl_8O_{13}:Eu^{2+}$;

$2SrO \cdot 0,84P_2O_5 \cdot 0,16B_2O_3:Eu^{2+}$; $(Ba, Sr, Ca)MgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}, Mn^{2+}$;

$(Ba, Sr, Ca)Al_2O_4:Eu^{2+}$; $(Y, Gd, Lu, Sc, La)BO_3:Ce^{3+}, Tb^{3+}$; $ZnS:Cu^+, Cl^-$; $ZnS:Cu^+, Al^{3+}$;

$ZnS:Ag^+, Cl^-$; $ZnS:Ag^+, Al^{3+}$; $(Ba, Sr, Ca)_2Si_{1-\xi}O_{4-2\xi}:Eu^{2+}$ (trong đó $-0,2 \leq \xi \leq 0,2$);

$(Ba, Sr, Ca)_2(Mg, Zn)Si_2O_7:Eu^{2+}$; $(Sr, Ca, Ba)(Al, Ga, In)_2S_4:Eu^{2+}$;

$(Y, Gd, Tb, La, Sm, Pr, Lu)_3(Al, Ga)_{5-\alpha}O_{12-3/2\alpha}:Ce^{3+}$ (trong đó $0 \leq \alpha \leq 0,5$);

$(Y, Gd, Lu, Tb)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce^{3+}$;

$(Ca, Sr)_8(Mg, Zn)(SiO_4)_4Cl_2:Eu^{2+}, Mn^{2+}$; $Na_2Gd_2B_2O_7:Ce^{3+}, Tb^{3+}$;

$(Sr, Ca, Ba, Mg, Zn)_2P_2O_7:Eu^{2+}, Mn^{2+}$; $(Gd, Y, Lu, La)_2O_3:Eu^{3+}, Bi^{3+}$;

$(Gd, Y, Lu, La)_2O_2S:Eu^{3+}, Bi^{3+}$; $(Gd, Y, Lu, La)VO_4:Eu^{3+}, Bi^{3+}$; $(Ca, Sr)S:Eu^{2+}, Ce^{3+}$;

$SrY_2S_4:Eu^{2+}$; $CaLa_2S_4:Ce^{3+}$; $(Ba, Sr, Ca)MgP_2O_7:Eu^{2+}, Mn^{2+}$; $(Y, Lu)_2WO_6:Eu^{3+}, Mo^{6+}$;

$(Ba, Sr, Ca)_\beta Si_\gamma N_\mu:Eu^{2+}$ (trong đó $2\beta + 4\gamma = 3\mu$);

$(Ba, Sr, Ca)_2Si_{5-x}Al_xN_{8-x}O_x:Eu^{2+}$ (trong đó $0 \leq x \leq 2$); $Ca_3(SiO_4)Cl_2:Eu^{2+}$;

$(Lu, Sc, Y, Tb)_{2-u-v}Ce_vCa_{1+u}Li_wMg_{2-w}P_w(Si, Ge)_{3-w}O_{12-u/2}$ (trong đó $-0,5 \leq u \leq 1$,

$0 < v \leq 0,1$, và $0 \leq w \leq 0,2$); $(Y, Lu, Gd)_{2-\phi}Ca_\phi Si_4N_{6+\phi}C_{1-\phi}:Ce^{3+}$, (trong đó $0 \leq \phi \leq 0,5$);

α -SiAlON pha tạp bằng Eu^{2+} và/hoặc Ce^{3+} ; $(Ca, Sr, Ba)SiO_2N_2:Eu^{2+}, Ce^{3+}$;

$\beta\text{-SiAlON:Eu}^{2+}, 3,5\text{MgO} \cdot 0,5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2\text{:Mn}^{4+};$
 $(\text{Sr,Ca,Ba,Mg})\text{AlSiN}_3\text{:Eu}^{2+};$
 $(\text{Sr,Ca,Ba})_3\text{SiO}_5\text{:Eu}^{2+}; \text{Ca}_{1-c-f}\text{Ce}_c\text{Eu}_f\text{Al}_{1+c}\text{Si}_{1-c}\text{N}_3, (\text{trong đó } 0 \leq c \leq 0,2,$
 $0 \leq f \leq 0,2);$
 $\text{Ca}_{1-h-r}\text{Ce}_h\text{Eu}_r\text{Al}_{1-h}(\text{Mg,Zn})_h\text{SiN}_3, (\text{trong đó } 0 \leq h \leq 0,2, 0 \leq r \leq 0,2);$
 $\text{Ca}_{1-2s-t}\text{Ce}_s(\text{Li,Na})_s\text{Eu}_t\text{AlSiN}_3, (\text{trong đó } 0 \leq s \leq 0,2, 0 \leq f \leq 0,2, s+t > 0); \text{ và}$
 $\text{Ca}_{1-\sigma-\chi-\phi}\text{Ce}_\sigma(\text{Li,Na})_\chi\text{Eu}_\phi\text{Al}_{1+\sigma-\chi}\text{Si}_{1-\sigma+\chi}\text{N}_3, (\text{trong đó } 0 \leq \sigma \leq 0,2, 0 \leq \chi \leq 0,4,$
 $0 \leq \phi \leq 0,2).$

Cụ thể là, chế phẩm chất lân quang 22 có thể bao gồm một hoặc nhiều chất lân quang mà tạo ra sự phân phối công suất phổ màu xanh dưới kích thích bức xạ cực tím, màu tím, hoặc màu xanh dương. Trong ngữ cảnh của sáng chế, chế phẩm này được dùng để chỉ chất lân quang màu xanh lá hoặc vật liệu chất lân quang màu xanh lá. Chất lân quang màu xanh lá có thể ở dạng chế phẩm đơn hoặc hỗn hợp mà phát ra ánh sáng trong khoảng từ màu xanh lá đến màu xanh lá-vàng đến màu vàng, như ytri nhôm granat pha tạp xeri, cụ thể là $(\text{Y,Gd,Lu,Tb})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$. Chất lân quang màu xanh lá cũng có thể là hỗn hợp của các vật liệu granat dịch chuyển sang màu xanh dương và đỏ. Ví dụ, granat pha tạp Ce^{3+} có việc phát sáng dịch chuyển sang xanh dương có thể được sử dụng kết hợp với granat pha tạp Ce^{3+} có việc phát sáng dịch chuyển sang đỏ, tạo ra hỗn hợp có sự phân phối công suất phổ màu xanh lá. Granat dịch chuyển sang xanh dương và đỏ là đã biết trong lĩnh vực này. Theo một số phương án, so với chất lân quang $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$ cơ sở, granat dịch chuyển sang xanh dương có thể có sự thay thế Lu^{3+} cho Y^{3+} , sự thay thế Ga^{3+} cho Al^{3+} , hoặc có lượng pha tạp Ce^{3+} thấp hơn trong chế phẩm chất lân quang $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$. Granat dịch chuyển sang đỏ có thể có sự thay thế $\text{Gd}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ cho Y^{3+} hoặc có lượng pha tạp Ce^{3+} cao hơn. Ví dụ về chất lân quang màu xanh lá mà đặc biệt hữu dụng đối với các ứng dụng hiển thị là $\beta\text{-SiAlON}$.

Tỷ lệ của mỗi loại chất lân quang riêng rẽ trong hỗn hợp chất lân quang có thể thay đổi tùy thuộc vào đặc điểm của ánh sáng xuất ra mong muốn. Tỷ phần tương đối của mỗi chất lân quang trong các phương án hỗn hợp chất lân quang có thể được

điều chỉnh sao cho khi việc phát của chúng được trộn và sử dụng trong thiết bị chiếu sáng LED, sẽ tạo ra ánh sáng nhìn thấy có trị số x và y đã định trên biểu đồ sắc độ CIE. 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 chất lân quang có thể thay đổi theo nhu cầu của người sử dụng cuối cùng. Ví dụ, các vật liệu có thể được sử dụng cho LED được dự định để dùng cho đèn nền 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 dương mong muốn sau khi đi qua LCD/kết hợp bộ lọc màu. Danh sách các chất lân quang tiềm năng để trộn được đưa ra trong bản mô tả này không bị giới hạn và chất lân quang pha tạp Mn^{4+} này có thể được trộn với một số loại chất lân quang có khả năng phát khác nhau để đạt được sự phân phối công suất phổ mong muốn.

Theo một số phương án, thiết bị chiếu sáng 10 có nhiệt độ màu nhỏ hơn hoặc bằng 4200°K, và chế phẩm chất lân quang 22 gồm chất lân quang đỏ chứa chất huỳnh quang pha tạp Mn^{4+} bền màu có công thức I. Nghĩa là, chỉ có chất lân quang màu đỏ có mặt trong chế phẩm chất lân quang 22 là chất lân quang pha tạp Mn^{4+} bền màu; cụ thể là, chất lân quang này là $K_2SiF_6:Mn^{4+}$. Chế phẩm này có thể còn bao gồm chất lân quang màu xanh lá. Chất lân quang màu xanh lá có thể là granat pha tạp Ce^{3+} hoặc hỗn hợp của các granat, đặc biệt là ytri nhôm granat pha tạp Ce^{3+} , và đặc biệt hơn là, YAG có công thức $(Y,Gd,Lu,Tb)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce^{3+}$. Khi chất lân quang đỏ là $K_2SiF_6:Mn^{4+}$, tỷ lệ khối lượng của chất lân quang đỏ với chất lân quang xanh lá có thể nhỏ hơn 3,3, tỷ lệ này có thể là thấp hơn đáng kể tỷ lệ của các chất lân quang đỏ của chế phẩm tương tự, nhưng có lượng pha tạp Mn thấp hơn.

Chất lân quang pha tạp Mn^{4+} bền màu theo sáng chế có thể được sử dụng trong nhiều ứng dụng khác ngoài các ứng dụng được mô tả trên đây. Ví dụ, các chất này có thể được sử dụng làm chất lân quang trong đèn huỳnh quang, trong ống tia âm cực, trong thiết bị màn hình plasma hoặc trong màn hình tinh thể lỏng (LCD). Chất

này còn có thể được sử dụng làm thiết bị đếm nhấp nháy trong nhiệt lượng kế điện từ, trong máy ảnh tia gamma, trong máy chụp cắt lớp hoặc trong máy laze. Các ứng dụng này chỉ nhằm mục đích ví dụ và không giới hạn sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ so sánh 1 và 2: Điều chế K_2SiF_6 pha tạp Mn^{4+} bằng quy trình theo mẻ

Lượng và sự phân phối nguyên liệu ban đầu trong Cốc A-C được thể hiện trong Bảng 1. Cốc A được khuấy mạnh, và các thành phần của cốc B được bổ sung từng giọt vào đó trong khoảng năm phút. Việc bổ sung từng giọt thành phần của cốc C vào cốc A được bắt đầu khoảng một phút sau khi thành phần của cốc B được bắt đầu và tiếp tục trong khoảng bốn phút. Chất kết tủa được tiêu hóa trong 5 phút và dừng khuấy. Dịch nổi được gạn, và chất kết tủa được lọc trong chân không, rửa một lần bằng axetic axit và hai lần bằng axeton, và tiếp theo, làm khô trong chân không. Bột đã được làm khô được rây qua sàng cỡ lỗ 170-mesh, và ủ trong khí quyển 20% F_2 /80% nitơ trong 8 giờ ở $540^\circ C$. Chất lân quang đã ủ này được rửa bằng dung dịch 49% HF bão hòa với K_2SiF_6 , làm khô trong chân không và rây qua sàng cỡ lỗ 170-mesh.

Bảng 1: Nguyên liệu thô của quy trình theo mẻ								
Ví dụ so sánh số	Dung dịch A				Dung dịch B		Dung dịch C	
	KF (g)	KH ₂ F (g)	K ₂ MnF ₆ (g)	HF (49%) (mL)	H ₂ SiF ₆ (35%) (mL)	HF (49%) (mL)	K ₂ MnF ₆ (g)	HF (49%) (mL)
1 070913AT		8,1	0,18	65	1,5	60	0,18	21
2 071213AT		16,2	0,37	130	30	120	0,37	42

Các ví dụ 1-6: Điều chế K_2SiF_6 pha tạp Mn^{4+} bằng quy trình dòng liên tục

Phương thức

Phễu tách 2000ml sử dụng làm bình phản ứng được khuấy ở tốc độ khoảng 300 vòng/phút. Ba bơm nhu động được sử dụng để duy trì sự kiểm soát chặt chẽ tất cả các tốc độ dòng. Tốc độ dòng được điều chỉnh nằm trong khoảng từ 15 đến 40 mL/phút đối với dung dịch A và dung dịch B và nằm trong khoảng từ 30 đến 100 mL/phút đối với dung dịch 3. Lượng và sự phân phối nguyên liệu ban đầu giữa các dung dịch A đến C đối với các ví dụ 1 đến 6 được thể hiện trên bảng 2.

Bình phản ứng được nạp đến thể tích cân bằng là 100-200mL và sau đó van khóa được mở ra sao cho tốc độ dòng kết hợp của ba dòng là bằng với tốc độ chảy ra của ống thoát. Thể tích trong bình phản ứng được duy trì trong khoảng 5 đến 10% của thể tích cân bằng ban đầu từ thời điểm bình phản ứng bắt đầu được tháo cho đến khi phản ứng hoàn thành. Tốc độ dòng kết hợp của ba dung dịch nằm trong khoảng từ 80 đến 130 mL/phút. Thời gian lưu của chất lân quang sản phẩm trong bình phản ứng nằm trong khoảng từ 30 giây đến 2 phút.

Dòng đi ra từ bình phản ứng được hướng vào bình nhận, trong đó dung môi được gạn ra khỏi sản phẩm. Dung dịch gần như bão hòa của K_2SiF_6 trong dung dịch HF 49% được điều chế bằng cách bổ sung 4,2g K_2SiF_6 trên 100ml dung dịch HF 49% để tạo thành huyền phù, huyền phù này được lọc chân không để loại bỏ các chất rắn dư. Khoảng 2% thể tích dung dịch HF 49% được bổ sung vào dung dịch bão hòa, để tạo thành dung dịch gần như bão hòa. Vừa được trộn với 500ml dung dịch gần như bão hòa ở tốc độ khoảng 6ml dung dịch trên 1g sản phẩm và khuấy trong khoảng 20 phút. Sản phẩm được xử lý được lọc chân không, rửa một lần bằng axit axetic và ba lần bằng axeton, và sau đó làm khô trong chân không. Bột đã được làm khô được rây qua sàng cỡ lỗ 170-mesh, và ủ trong khí quyển 20% F_2 /80% nitơ trong 8 giờ ở 540°C. Vừa được trộn với 1000 ml dung dịch HF 49% gần như bão hòa với K_2SiF_6 ở tốc độ khoảng 12ml dung dịch trên 1g sản phẩm và khuấy trong khoảng 20 phút. Sản phẩm được xử lý được lọc chân không, rửa một lần bằng axit axetic và ba lần bằng axeton, và sau đó làm khô trong chân không. Bột đã được làm khô được rây qua sàng cỡ lỗ 170-mesh, và ủ trong khí quyển 20% F_2 /80% nitơ trong 8 giờ ở 540°C.

Bảng 2								
Ví dụ số	Dung dịch A			Dung dịch B		Dung dịch C		
	KF (g)	KH ₂ F (g)	HF (49%) (mL)	K ₂ MnF ₆ (g)	HF (49%) (mL)	H ₂ SiF ₆ (35%) (mL)	HF (49%) (mL)	H ₂ SiF ₆ : Tỷ lệ HF
1	24		63	3,3	55	27	70	1 : 2,5
2 C072215B-T		34	51	3	50	28	56	1 : 2,0
3 F061715A-T		31	63	2,5	42	28	0	1 : 0
4 F061715B-T		31	63	2,5	42	28	70	1 : 2,5
5 F061715C-T		31	63	2,5	42	28	35	1 : 1,25
6 C092215A-TGAT		149,6	264	12	202	112	240	1 : 2,14
7 C092215B-TGAT		151,8	268	13,2	218	108,3	232	1 : 2,14
8 C092215C-TGAT		120,6	181	16	240	105	225	1 : 2,14

Các băng mẫu được điều chế bằng cách trộn 500mg chất lân quang với 1,50g silicon Sylgard 184. Hỗn hợp này được loại khí trong buồng chân không trong khoảng 15 phút. Hỗn hợp này (0,70g) was được rót vào khuôn hình đĩa (đường kính 28,7mm và độ dày 0,79mm) và nung trong 30 phút ở 90°C. Mẫu được cắt thành các hình vuông có kích thước khoảng 5mm x 5mm để thử nghiệm.

QE của các chất lân quang được đo ở bước sóng kích thích là 450nm và được báo cáo so với mẫu tham chiếu K₂SiF₆ pha tạp Mn⁴⁺ với 0,68% Mn và cỡ hạt là 28 micron từ nguồn thương mại. Tuổi thọ được xác định bằng cách sử dụng phổ kế Edinburgh FS900 khớp biểu đồ phân rã dạng hàm mũ đơn với số liệu đo được giữa 1,4ms và 67ms sau khi kích thích. Số liệu cỡ hạt thu được bằng cách sử dụng máy phân tích phân bố cỡ hạt tán xạ laser Horiba LA-960. Lượng mangan được kết hợp vào chất lân quang được xác định bằng phương pháp phổ khối lượng plasma kết hợp cảm ứng (inductively coupled plasma mass spectrometry - ICP-MS), và được báo cáo theo % trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của chất lân quang. Kết quả được thể hiện trong Bảng 3.

Bảng 3

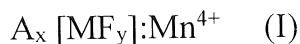
Ví dụ số	QE, %	Tuổi thọ	D ₁₀ , μm	D ₅₀ , μm	D ₉₀ , μm	Biên độ	Mn, %
Ví dụ so sánh 1	103,8	8,540	15	29	50	1,20	0,84
Ví dụ so sánh 2	103,4	không xác định	11	43	78	1,54	0,56
1	100,2	8,391	21	31	44	0,74	2,55
2	103,1	8,445	14	22	33	0,86	1,34
3	49,5	6,900	10	15	23	0,87	1,73
4	100,5	8,388	18	27	40	0,81	2,1
5	92,5	8,205	10	15	22	0,80	1,86
6	101,1	8,408	21	29	39	0,64	2,35
7	99,7	8,37	22	33	49	0,81	2,58
8	99,7	8,322	23	32	42	0,59	3,06

Đối với các ví dụ so sánh 1 và 2, có thể thấy rằng cỡ hạt và biên độ gia tăng ở quy mô lớn hơn; D₁₀, D₅₀, và D₉₀ gia tăng khoảng 21%-25%, và biên độ của sự phân bố gia tăng từ 1,20 đến 1,54. Ngược lại, đối với các chất lân quang theo các ví dụ 1 đến 6, biên độ là hẹp hơn một cách đột ngột so với các mẫu theo mẻ, nằm trong khoảng từ 0,74 đến 0,87, với D₅₀ nằm trong khoảng từ 15μm đến 31μm. Đối với các ví dụ 3 và 5, QE của các chất lân quang được giảm đi so với QE của các chất lân quang theo các ví dụ 1, 2, và 4, các ví dụ này sử dụng lượng HF cao hơn trong quy trình. Các ví dụ 6 đến 8 minh họa rằng sự phân bố cỡ hạt hẹp có thể đạt được ở mức pha tạp cao hơn.

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 các chuyên gia 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 nằm trong đúng tinh thần của sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình điều chế chất lân quang pha tạp Mn^{4+} có công thức I:



quy trình này bao gồm các bước:

bổ sung từ từ dung dịch thứ nhất chứa nguồn M và HF và dung dịch thứ hai chứa nguồn Mn vào thiết bị phản ứng với sự có mặt của nguồn A, để tạo thành dung dịch sản phẩm chứa chất lân quang pha tạp Mn^{4+} ; và

từ từ tháo dung dịch sản phẩm ra khỏi thiết bị phản ứng trong khi thể tích dung dịch sản phẩm trong thiết bị phản ứng vẫn duy trì không đổi;

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, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc tổ hợp của chúng;

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

y bằng 5, 6 hoặc 7;

tách chất lân quang pha tạp Mn^{4+} ra khỏi dung dịch sản phẩm; và

cho chất lân quang pha tạp Mn^{4+} này tiếp xúc ở nhiệt độ cao với chất oxy hóa chứa flo ở dạng khí để tạo thành chất lân quang pha tạp Mn^{4+} bền màu có công thức I.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này còn bao gồm bước bổ sung từ từ dung dịch thứ ba chứa nguồn A vào thiết bị phản ứng.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này còn bao gồm giai đoạn ban đầu trong đó dung dịch thứ nhất và dung dịch thứ hai được bổ sung từ từ vào thiết bị phản ứng mà không tháo dung dịch sản phẩm.

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này còn bao gồm bước nạp trước nguyên liệu được chọn từ HF, nguồn A, các hạt chất lân quang pha tạp Mn^{4+} chế tạo sẵn, hoặc tổ hợp của chúng vào thiết bị phản ứng.

5. Quy trình theo điểm 1, trong đó thể tích của dung dịch sản phẩm trong thiết bị phản ứng thay đổi ít hơn 10% trong khi tháo dung dịch sản phẩm ra khỏi thiết bị phản ứng.

6. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất oxy hóa chứa flo là F_2 .

7. Quy trình điều chế chất lân quang pha tạp Mn^{4+} bền màu có công thức I,



quy trình này bao gồm các bước:

bổ sung từ từ nguyên liệu thứ nhất chứa HF và nguồn M và nguyên liệu thứ hai chứa nguồn Mn vào thiết bị phản ứng với sự có mặt của nguồn A, để tạo thành dung dịch sản phẩm chứa chất lân quang pha tạp Mn^{4+} ;

từ từ tháo dung dịch sản phẩm ra khỏi thiết bị phản ứng trong khi thể tích dung dịch sản phẩm trong thiết bị phản ứng vẫn duy trì không đổi;

tách chất lân quang pha tạp Mn^{4+} ra khỏi dung dịch sản phẩm; và

cho chất lân quang pha tạp Mn^{4+} tiếp xúc ở nhiệt độ cao với khí flo để tạo ra chất lân quang pha tạp Mn^{4+} bền màu có công thức I;

trong đó:

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

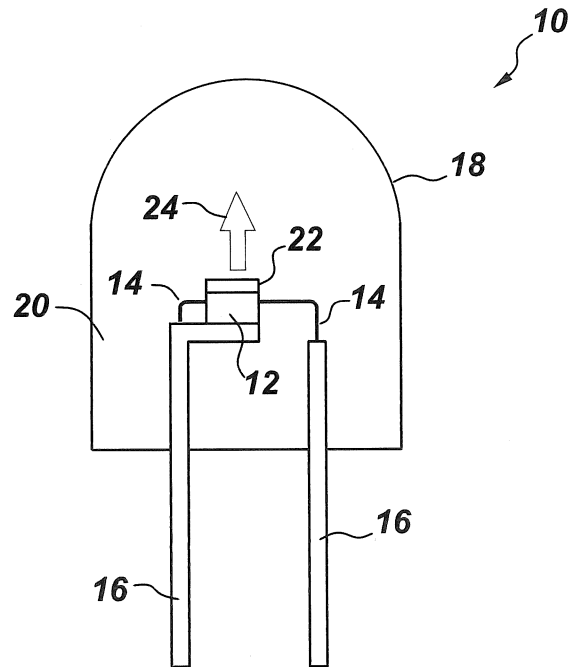
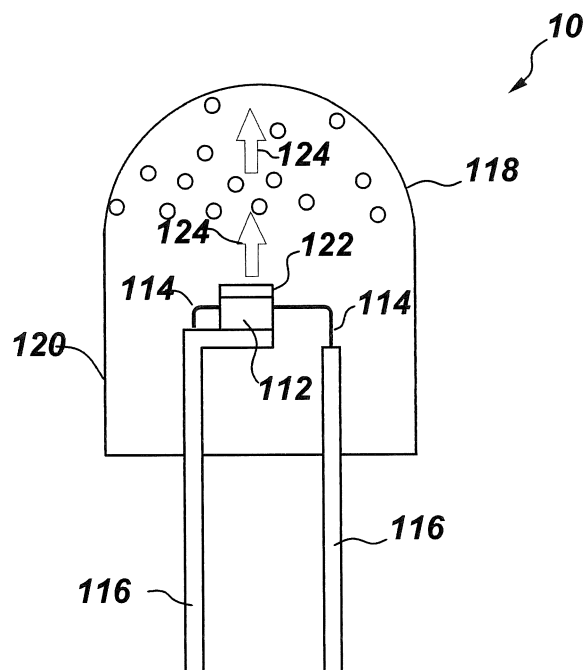
M là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc tổ hợp của chúng;

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

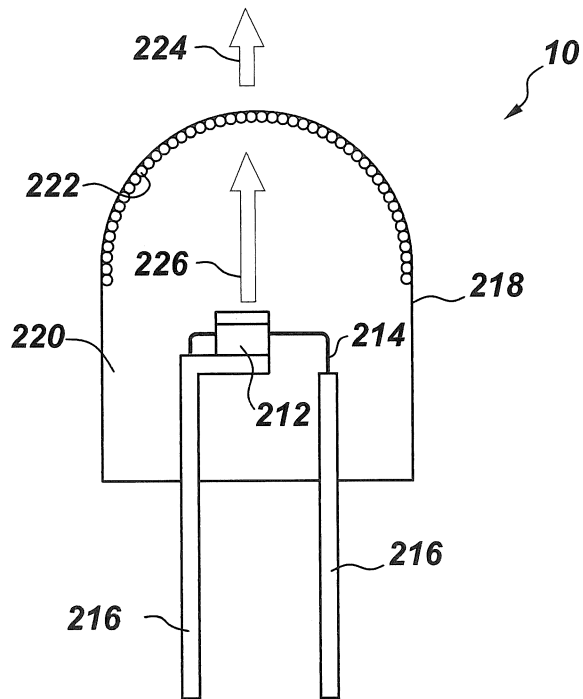
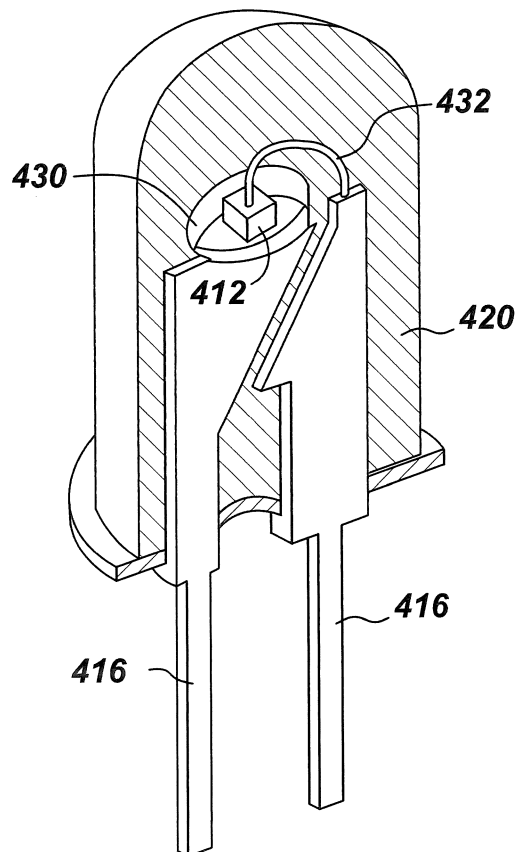
y bằng 5, 6 hoặc 7.

8. Quy trình theo điểm 7, trong đó quy trình này còn bao gồm bước bổ sung nguyên liệu thứ ba chứa nguồn A vào thiết bị phản ứng.

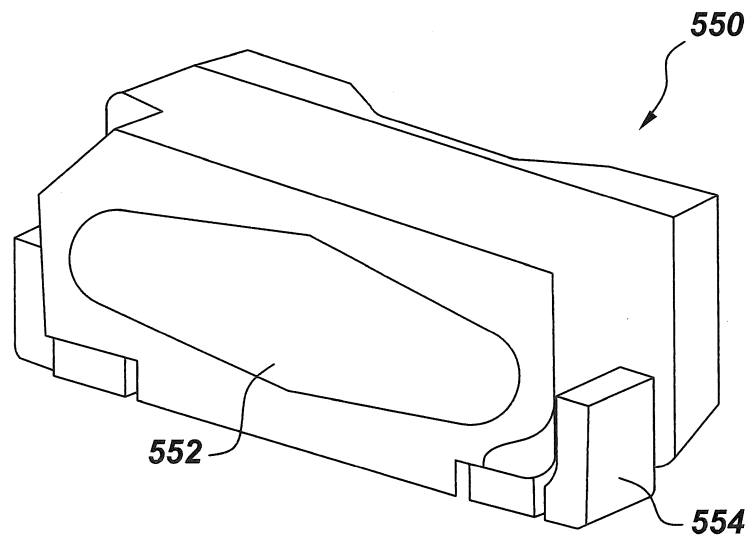
1/3

*Fig. 1**Fig. 2*

2/3

*Fig. 3**Fig. 4*

3/3

***Fig. 5***