



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102010901854962
Data Deposito	07/07/2010
Data Pubblicazione	07/01/2012

Classifiche IPC

Titolo

MIGLIORAMENTI PER FOSFORI.

MIGLIORAMENTI PER FOSFORI

La presente invenzione si riferisce in un suo primo aspetto a soluzioni per migliorare le caratteristiche dei fosfori ed in un suo secondo aspetto in dispositivi 5 elettroluminescenti che sfruttano fosfori per la conversione di radiazione UV in radiazione luminosa.

I fosfori per la conversione di radiazione UV trovano impiego in vari dispositivi, tra i più comuni vi sono le lampade per illuminazione a scarica, lampade fluorescenti, led bianchi con fosfori e schermi per la visualizzazione di informazioni, 10 con particolare riferimento agli schermi al plasma.

Uno dei problemi che si possono riscontrare con i fosfori è che questi si possono degradare in seguito all'interazione con H₂O all'interno del dispositivo in cui sono impiegati. Maggiori informazioni sugli effetti della presenza di H₂O sui fosfori sono rinvenibili nell'articolo di Mishra et al. "Investigation of fluorescence degradation 15 mechanism of hydrated BaMgAl₁₀:Eu²⁺ phospor", pubblicato nel 2005 sul Journal of Electrochemical Society, Nr 152, pagine 183-190.

Nella domanda di brevetto internazionale WO2009/123498 il problema del degrado dei fosfori viene affrontato mediante l'impiego di zeoliti ed ossidi metallici nanostrutturati mentre nell'articolo del 2007 di Guochofeng et al "Study on the stability 20 of phosphor SrAl₂O₄, Eu²⁺, Dy³⁺, in water and method to improve its moisture resistance" pubblicato su Material Chemistry and Physics, Nr. 106, pagine 268-272 viene proposto il ricoprimento dei fosfori con dei materiali barriera.

L'impiego di assorbitori nanostrutturati di H₂O all'interno di un dispositivo organico elettroluminescente è invece descritto nella domanda di brevetto EP1655792, 25 dove viene descritto l'impiego di uno strato trasparente per la rimozione di H₂O costituito da sali metallici od ossidi metallici con dimensioni inferiori a 100 nm per garantire appunto la trasparenza dello stesso.

Oggetto della presente invenzione è quello di migliorare le caratteristiche dei fosfori, non solo andando ad affrontare il problema del degrado dovuto alla presenza di 30 H₂O, ma andando anche ad aumentare la qualità della radiazione emessa dai fosfori, ed in un suo primo aspetto consiste in uno strato composito per la conversione di

radiazione UV in radiazione visibile contenente uno strato di fosfori combinati con zeoliti di dimensioni nanometriche, caratterizzato dal fatto che il 95% di tali zeoliti nanometriche hanno dimensioni comprese tra 60 e 400 nm.

In generale ogniqualvolta nel testo si farà riferimento alla granulometria delle
5 zeoliti si intenderà specificare che almeno il 95% delle particelle ricadono nell'intervallo dimensionale specificato.

In particolare gli inventori hanno scoperto che mediante l'impiego di una
specifica categoria di assorbitori per H₂O, le zeoliti, aventi una determinata
granulometria (nanometrica) non solo si migliorano le caratteristiche emissive dei
10 fosfori, ma se ne prolunga anche la vita.

Quello che è importante è che la maggior parte delle nanozeoliti abbia le
dimensioni specificate, mentre è accettabile che una piccola frazione, inferiore al 5%,
abbia dimensioni al di fuori dell'intervallo specificato, ossia 60-400 nm.

Per quanto concerne le modalità di impiego, le nanozeoliti possono venire
15 depositate mediante l'impiego di un opportuno dispersante, quale ad esempio acqua,
metanolo, alcol isopropilico, etilcellulosa, n-butanolo, xilolo,
idrossipropilmethylcellulosa, polivinilpirollidone, polivinilmethyletere, acido poliacrilico,
ossido di polietilene che poi viene rimosso, in larga parte, mediante un trattamento di
curing. Oppure le nanozeoliti possono venire utilizzate disperse in una matrice
20 polimerica, necessariamente trasparente, ossia una matrice che trasmette almeno il 90%
della radiazione incidente, trasparenza che deve essere garantita anche nella regione
UV. In questo caso risulta essere preferito l'impiego di una resina
polidialchilsilossanica. Le nanozeoliti possono essere anche alternativamente disperse
con un binder inorganico come allumina oppure sfere di silice ricoperte da allumina.

25 In particolare si sono individuate tre possibili forme realizzative preferite,
ciascuna delle quali fornisce dei particolari benefici.

Nella prima le zeoliti sono miscelate con i fosfori; in questo caso si è
osservato un miglioramento nell'uniformità dell'emissione luminosa ad anche un
leggero incremento della stessa. In questa modalità realizzativa la dimensione preferita
30 per le nanozeoliti risulta essere compresa tra 80 e 150 nm ed in particolare i migliori
risultati si ottengono per una distribuzione di particelle piccata attorno a 100 nm, ossia

con il 95% delle nanozeoliti che cade nell'intervallo 90-110 nm.

In una seconda forma realizzativa le nanozeoliti formano uno strato disposto sopra i fosfori a formare uno strato protettivo rivolto verso l'interno del dispositivo.

Questo particolare configurazione risulta essere particolarmente vantaggiosa in
5 quei dispositivi in cui è presente mercurio, quali ad esempio lampade fluorescenti, in quanto lo strato di nanozeoliti assolve la funzione protettiva sia nei confronti dell'H₂O, sia nei confronti dei vapori di mercurio che possono anch'essi degradare i fosfori, come mostrato nella domanda di brevetto US 20090050848, che descrive strati protettivi senza però esplorare gli effetti legati alla scelta dimensionale della particelle utilizzate
10 per la realizzazione dello strato.

Quindi l'impiego delle zeoliti nanometriche secondo la presente invenzione, consente anche l'ulteriore effetto di ridurre il consumo di mercurio legato alla presenza di acqua e ai suoi prodotti di decomposizione (radicali OH+ e H-); tale meccanismo di interazione del mercurio con l'acqua e suoi derivati, come descritto nell'articolo "The
15 effect of contaminants on the mercury consumption of fluorescent lamps" pubblicato da I.Bakk et al. su J.Phys.D: Appl. Phys. 42 (2009) 095501, non solo comporta la necessità dell'impiego di un' indesiderata maggior quantità di Hg, ma anche una riduzione dell'intensità luminosa rispetto ai valori iniziali. Secondo la presente invenzione, in questa modalità realizzativa la dimensione preferita per le nanozeoliti, risulta essere compresa tra 250 e 350 nm; in particolare i migliori risultati si ottengono per una distribuzione di particelle piccata attorno a 300 nm, ossia in cui il 95% delle nanozeoliti cade nell'intervallo 280-320 nm.

Una terza variante invece prevede di disporre lo strato di nanozeoliti sotto lo strato di fosfori, in modo da agire come strato intermedio tra la superficie, generalmente
25 vетroso e trasparente, del dispositivo e lo strato di fosfori che quindi non è più direttamente a contatto con la pareti interne del dispositivo. In questo caso le nanozeoliti possono essere anche mescolate con le particelle di allumina o di altri ossidi per aggiungere una funzionalità di protezione del vetro. Il vantaggio in questo caso è duplice: da un lato si crea una barriera all'acqua proveniente dall'outgassing del vetro,
30 andando così a proteggere i fosfori, ed accanto a questo effetto anche in questo caso si è sorprendentemente trovato che l'impiego di nanozeoliti con granulometria compresa tra

80 e 400 nm (quindi come precedentemente specificato il 95% delle zeoliti impiegate hanno dimensione compresa in tale intervallo) fornisce dei benefici legati all'intensità dell'emissione luminosa. Tali effetti in questa specifica configurazione sono più accentuati con nanozeoliti con dimensione compresa tra 60 e 100 nm. In particolare i 5 migliori risultati si ottengono per una distribuzione di particelle piccata attorno a 80 nm, ossia con il 95% delle nanozeoliti che cade nell'intervallo 70-90 nm.

L'impiego della granulometria preferita per le tre diverse configurazioni mostra che vi sono dei vantaggi e degli effetti inattesi legati anche allo specifico abbinamento tra modalità realizzativa e granulometria della nanozeolite.

10 Le tre modalità realizzative precedenti possono essere tra loro combinate in vario modo: ad esempio lo strato di fosfori può essere disposto tra due strati di nanozeoliti, di cui il primo agisce come interfaccia tra i fosfori e la superficie del dispositivo, il secondo come interfaccia tra i fosfori e l'atmosfera interna del dispositivo.

15 Tra i metodi preferiti per la realizzazione dello strato di nanozeoliti vi sono le tecniche di spray coating (vedasi ad esempio la tecnica descritta per la deposizione dei fosfori a pag. 363 di "The Chemistry of Artificial Lighting Devices - lamps, Phosphors and Cathode Ray Tubes " R.C. Ropp ed. Elsevier 1993), oppure dip coating o spray drying.

20 A tali metodi di deposizione può essere associato un processo di curing o di Lehring (riscaldamento in flusso d'aria), volto ad eliminare il dispersante nelle soluzioni secondo la presente invenzione che prevedono il suo impiego, od in taluni casi a realizzare la polimerizzazione della matrice polimerica qualora le nanozeoliti siano disperse in una matrice non completamente reticolata o che comprende un precursore 25 della matrice polimerica. In alcune modalità realizzative lo scopo del curing è duplice, ossia l'eliminazione del dispersante ed il consolidamento della matrice polimerica che contiene le nanozeoliti.

In un suo secondo aspetto l'invenzione consiste in un dispositivo elettroluminescente che comprende uno strato composito per la conversione di 30 radiazione UV in radiazione visibile contenente uno stato di fosfori combinati con nanozeoliti di dimensioni nanometriche, caratterizzato dal fatto che il 95% di tali zeoliti

nanometriche hanno dimensioni comprese tra 60 e 400 nm.

Tra i dispositivi maggiormente interessanti cui si applica l'oggetto della presente invenzione vi sono schermi per la visualizzazione di informazioni, con particolare riferimento a schermi al plasma, lampade fluorescenti, lampade a scarica e led bianchi a

5 fosfori.

RIVENDICAZIONI

1. Strato composito per la conversione di radiazione UV in radiazione visibile contenente uno strato di fosfori combinati con zeoliti di dimensioni nanometriche, caratterizzato dal fatto che il 95% di tali zeoliti nanometriche ha dimensioni comprese tra 60 e 400 nm.
2. Strato composito secondo la rivendicazione 1 in cui dette zeoliti nanometriche sono disperse in una matrice polimerica trasparente.
3. Strato composito secondo la rivendicazione 1 in cui dette zeoliti nanometriche sono uniformemente disperse con i fosfori.
4. Strato composito secondo la rivendicazione 3 in cui il 95% di dette zeoliti nanometriche ha dimensioni comprese tra 80 e 150 nm.
5. Strato composito secondo la rivendicazione 4 in cui il 95% di dette zeoliti nanometriche ha dimensioni comprese tra 90 e 110 nm.
6. Strato composito secondo la rivendicazione 1 in cui dette zeoliti nanometriche formano uno strato disposto sopra detti fosfori.
7. Strato composito secondo la rivendicazione 6 in cui il 95% di dette zeoliti nanometriche ha dimensioni comprese tra 250 e 350 nm.
8. Strato composito secondo la rivendicazione 7 in cui il 95% di dette zeoliti nanometriche ha dimensioni comprese tra 280 e 320 nm.
9. Strato composito secondo la rivendicazione 1 in cui dette zeoliti nanometriche formano uno strato disposto sotto detti fosfori.
10. Strato composito secondo la rivendicazione 9 in cui il 95% di dette zeoliti nanometriche ha dimensioni comprese tra 60 e 100 nm.
11. Strato composito secondo la rivendicazione 10 in cui il 95% di dette zeoliti nanometriche ha dimensioni comprese tra 70 e 90 nm.
12. Dispositivo elettroluminescente comprendente uno strato composito per la conversione di radiazione UV in radiazione visibile contenente uno strato di fosfori combinati con nanozeoliti di dimensioni nanometriche, caratterizzato dal fatto che il 95% di tali zeoliti nanometriche ha dimensioni comprese tra 60 e 400 nm.

13. Dispositivo elettroluminescente secondo la rivendicazione 12 in cui detto dispositivo è uno schermo al plasma.
14. Dispositivo elettroluminescente secondo la rivendicazione 12 in cui detto dispositivo è una lampada fluorescente.
- 5 15. Dispositivo elettroluminescente secondo la rivendicazione 12 in cui detto dispositivo è una lampada a scarica.
16. Dispositivo elettroluminescente secondo la rivendicazione 12 in cui detto dispositivo è un LED bianco a fosfori.