

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 120750

Int. Cl. C 09 k 1/14 Kl. 22k-1/14

Patentsøknad nr. 1180/68 Inngitt 28.III 1968

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.X 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 30.X 1970

Prioritet begjært fra: 31.III-67 Nederland,
nr. 6704591

N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken,
Kastanjelaan 1, Eindhoven, Nederland.

Oppfinner: Egbert Schuil, Emmasingel 29,
Eindhoven, Nederland.

Fullmektig: A/S Bryns Patentkontor Harald Bryn.

Fremgangsmåte til fremstilling av et luminiserende stoff.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til fremstilling av et luminiserende stoff som generelt kan betegnes som oksysulfid, samt et luminiserende stoff som er fremstilt ifølge fremgangsmåten.

I de utlagte hollandske patentsøknader nr. 6.603.803 og 6.603.804 omtales luminiserende stoffer som tilsvarende den generelle formel $M'(2-x)M''xO_2S$, hvori M' bl.a. er et av elementene yttrium, gadolinium eller lantan, og M'' er minst et av elementene fra gruppen lantanider. I denne formel er x et tall mindre enn 0,2 og større enn 0,0002. I de luminiserende stoffer som omfattes av denne formel oppfyller det med M'' betegnede element rollen som aktivator. Stoffene kan såvel energiseres ved ultrafiolettstråler som

også ved elektroner og har da alt etter aktivator en forskjellig emisjon. Således fåes eksempelvis med elementet terbium som aktivator en blå eller grønn emisjon og med elementene europium eller samarium en rød emisjon. Spesielt er forbindelsene med elementet europium som aktivator viktig for de stoffer som er aktivert med dette element i treverdig form, gir en meget sterkt rød emisjon i de deler av spektret hvori det lys som sendes ut av et elektronstrålerørs billedskjerm er spesielt ønskelig når elektronstrålerøret anvendes til fargefjernsynsgjengivelsesformål.

I de ovennevnte hollandske patentsøknader er det omtalt noen fremgangsmåter til fremstilling av de ovennevnte oksysulfider. Ved alle disse fremgangsmåter er det tale om oppvarmning av en blanding av to forbindelser av elementene M' resp. M'' til en høy temperatur, hvor det opptrer en reaksjon mellom de to faste stoffer. Når de sammenføyede forbindelser av elementene M' og M'' ikke inneholder svovel, som eksempelvis når det anvendes oksalater eller oksyder av M' og M'', må oppvarmningen for dannelsen av det ferdig luminiserende stoff foregå i en sulfurerende atmosfære. I den inngående omtale av eksemplene i de to hollandske utlagte søknader er det alltid tale om en oppvarmning i en svovelhydrogenatmosfære.

Enskjønt det med de kjente fremgangsmåter ifølge de hollandske utlagte søknader fåes gode luminiserende stoffer, er det hermed forbundet store ulemper. En av de viktigste vanskeligheter er vel at det må foregå en reaksjon mellom to faste stoffer ved høy temperatur. Som bekjent lar en slik reaksjon seg meget vanskelig virkeliggjøre og krever omfangsrige forholdsregler. Således må man eksempelvis sørge for en god blanding og omsetningen må for oppnåelse av et tilfredsstillende utbytte av omsetningen for det meste fortsettes i lengere tid. En annen ulempe består i at doseringen av de riktige mengder av de stoffer som skal sammenblandes byr på vanskeligheter. Det er nemlig ikke sikkert at man også får det i sluttproduktet ønskede forhold mellom de forskjellige elementer, når man i den utgangsblanding som skal oppvarmes velger det samme forhold av stoffene.

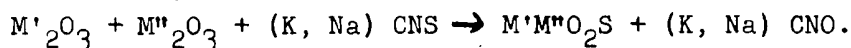
Oppvarmningen i en svovelhydrogen- eller svovelkarbonatmosfære er en spesielt stor ulempe. Disse stoffer er nemlig begge giftige og dessuten meget illeluktende. Dette krever omfangsrige forholdsregler for sikkerhet, sunnhet og bekvemmelighet for arbeidene, som må gjennomføre fremgangsmåten.

I litteraturen er det dessuten også beskrevet andre

fremgangsmåter for dannelselse av oksysulfider av sjeldne jordelementer, derved anvendes imidlertid alltid giftig og/eller illeluktende svovel forbindelser.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til fremstilling av et luminiserende stoff med en sammensetning som tilsvarer formelen $M'(2-x)M''xO_2S$, hvori M' minst betyr et av elementene yttrium, gadolinium og lantan, M'' betyr minst et element fra gruppen fra lantanidene med et ordenstall mellom 57 og 64 og mellom 64 og 71, og x er et tall mindre enn 0,2 og større enn 0,0002, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at natrium- og/eller kaliumrhodanid smeltes og smelten oppvarmes ved en temperatur mellom 300 og 700°C, deretter oppløses de for dannelselse av et luminiserende stoff med den ønskede sammensetning nødvendige mengder av oksydet av elementene M' og M'' i smelten, smelten holdes minst 2 minutter ved en temperatur mellom 200 og 700°C og bråavkjøles endelig til værelsestemperatur.

Ved rhodanidets oppvarming til en temperatur mellom 300 og 700°C opptrer sterk blåfargning. Etter tilsetning av oksydene av elementene M' og M'' opptrer det en reaksjon mellom rhodanidet og oksydene, hvorved det danner seg oksysulfidet av elementene M' og M'' . Smeltens farge forandrer seg da fra dyp blå til brunt til gult. Den generelle dannelsesreaksjon lar seg gjengi ved følgende likning:



Det ved reaksjonen dannede oksysulfid luminiserer ved energisering av ultrafiolettstråling eller elektroder. Det befinner seg i den ved avkjøling til værelsestemperatur igjen stivnede smelte. I de fleste tilfeller vil det være nødvendig å fjerne det dannede oksysulfid fra denne stivnede smelte. Dette lar seg spesielt enkelt gjennomføre ved utlutning med vann, hvori oksysulfidet er uoppløselig og de øvrige reaksjonsprodukter meget godt oppløselige.

Fortrinnsvis går man ut fra et større overskudd av rhodanid og doserer de i smelten tilsatte oksyd mengder nøyaktig således som man ønsker det i det ferdig luminiserende stoff. Rhodanidoverskuddet velges fortrinnsvis ikke mindre enn det dobbelte og ikke større enn ti ganger den nødvendige mengde i mol. Et større overskudd er ikke nødvendig.

Luminiscensen av det på ovennevnte måte fremstilte og atskilte oksysulfid lar seg dessuten i betraktelig grad forbedre ved at stoffet oppvarmes i 1/4 time til 4 timer i en atmosfære som ikke inneholder fritt oksygen ved en temperatur på 1100 til 1500°C. En slik atmosfære kan eksempelvis bestå av nitrogen eller luft, hvor det frie oksygen er fjernet ved en reaksjon av oksygen med karbon.

Denne sistnevnte atmosfære kan eksempelvis fåes ved at det i ovnen hvori oppvarmningen foregår, ved siden av oksysulfidet dessuten befinner seg karbon. En atmosfære inneholdende fritt oksygen er ikke ønskelig, da ellers oksysulfidet ville spaltes til oksyd og svoveldioksyd.

I forhold til de ovennevnte kjente fremgangsmåter til fremstilling av oksysulfider byr fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen på den store fordel at det ikke er nødvendig med en oppvarmning med eller i giftige eller illeluktende stoffer som eksempelvis svovelhydrogen. En annen viktig fordel er at hele reaksjonen foregår i et homogent medium og ved lav temperatur. Derved unngås alle med faststoffreaksjoner alltid forbundne ulemper.

En spesielle stor fordel er at under reaksjonen oppstår bare en luminiserende stoff-forbindelse, nemlig det ønskede oksysulfid. Ved en faststoffreaksjon i en atmosfære av svovelhydrogen eller med sulfider truer alltid den fare at det foruten det ønskede oksysulfid dannes sulfider. Disse sulfider virker meget forstyrrende fordi de for det meste ikke har den ønskede luminiscens og fordi de for det meste er sterkt fargede og kjemisk ustabile. Også oksysulfidene selv som fåes ved oppvarmning i en svovelhydrogenatmosfære er dessuten ofte farget. De lar seg praktisk talt ikke avfarge etterpå, eksempelvis heller ikke ved vasking med syrer. Hvite luminiserende stoffer er imidlertid meget ønskelig for de fleste anvendelser.

En videre stor fordel ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er at utgangsproduktet, nemlig kalium- eller natriumrhodanid er et billig stoff. Svovelhydrogen er i og for seg riktignok intet dyrt stoff, det må imidlertid transporteres i stålflasker, hvorved det er uunngåelig med høye transportomkostninger. Når man vil fremstille svovelhydrogen på stedet, er det nødvendig med en omfangsrik og følgelig kostbar apparatur.

Utbyttene av dannelsesreaksjonen av oksysulfidene ifølge oppfinnelsen utgjør omtrent 100%, hvilket selvsagt er en meget stor fordel.

Under bruk er oksysulfidene, som dannes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen ubetinget likeverdig, ofte bedre enn de etter de tidligere vanlige fremgangsmåter fremstilte stoffer. De dannede lysutbytter er minst likeså høyt som ved stoffene dannet ved de tidligere kjente fremgangsmåter.

Oppfinnelsen skal forklares nærmere ved hjelp av noen eksempler.

Eksempel 1.

I et "Pyrex"-begerglass smelter man 1 kg tørr KCNS og oppvarmer smelten til 480°C . Til denne smelte setter man under omrøring en blanding av 430 g rent Y_2O_3 og 35,2 g rent Eu_2O_3 . Deretter omrøres smelten med de heri oppløste oksyder i 30 min. og holdes ved en temperatur fra 500 til 540°C . Deretter lar man smelten avkjøle under omrøring inntil det inntreffer stivning. Deretter fjernes rørverket og man lar smelten avkjøle til værelsestemperatur. Den stivnede smelte utlutes deretter med vann og det faste residu adskilles eksempelvis ved filtrering eller dekantering, vaskes noen ganger med vann og tørkes deretter. Dette på denne måte dannede tørre, hvite reaksjonsprodukt luminiscerer rødt ved energisering med kort- eller langbølget ultrafiolettstråling og ved energisering med elektroner. Ved energisering med elektroner ble det målt en lystetthet på 30% av lystettheten av det rødluminiserende med treverdige europium aktivt yttriumvanadat (sistnevnte stoff er et kjent rød-oppluminiserende stoff, som ofte anvendes i elektronestrålerør til gjengivelse av fargefjernsynsbilder). Etter målingen ble samme stoff oppvarmet i 2 timer ved en temperatur på 1300°C i luft, hvorfra oksygenet var fjernet ved en reaksjon med karbon. Etter avkjøling ble produktet igjen energisert under samme forhold, men med elektroner og luminisceringstettheten ble igjen målt. Derved ble det funnet en verdi som utgjorde 120% av ovennevnte yttriumvanadats luminisceringstetthet.

Det luminiserende stoff hadde en sammensetning som tilsvarende formelen $\text{Y}_{1,9}\text{Eu}^{+++}_{0,1}\text{O}_2\text{S}$.

Eksempel 2.

På samme måte som i eksempel 1 fremstilles en rødluminiserende forbindelse som tilsvarende formel $\text{La}_{1,9}\text{Eu}^{+++}_{0,1}\text{O}_2\text{S}$. Man går da ut fra 1 kg tørt KCNS, hvortil det etterat det er smeltet og bragt til en temperatur på 480°C , under omrøring tilsettes 310 g La_2O_3 og 17,6 Eu_2O_3 . Etter denne bearbeidelse går man videre frem ifølge eksempel 1.

Ved luminisceringstetthetsmålingen gikk man frem på samme måte som i eksempel 1. Det ikke oppvarmede hvite produkt har en luminiserende tetthet på 10% overfor yttriumvanadat. Etterat stoffet var oppvarmet på samme måte som i eksempel 1, ble det målt en luminiserende tetthet på 55% i forhold til standardprøven.

Eksempel 3.

Et luminiserende stoff som tilsvare formelen $Y_{1,9}Eu^{+++}_{0,1}O_2S$ fremstilles på samme måte som i eksemplene 1 og 2 ved at man går ut fra 120 g NaCNS og 40 g av et blandingsoksyd av formel $Y_{1,9}Eu^{+++}_{0,1}O_3$. Dette blandingsoksyd fåes ved at man oppvarmer en blanding av de tilsvarende mengder yttriumoksalat og europiumoksalat i noen tid ved en temperatur på 700 til 1000°C. Smelten av NaCNS holdes ved dettes fremstilling i en halv time ved en temperatur på 475°C. På samme måte som i eksemplene 1 og 2 adskilles deretter det rødluminiserende stoff og måles sammenliknet med samme standardprøve. Derved ble det funnet en luminiserings-tetthet på 30%, som ved etteroppvarmning kunne bringes til 125% i forhold til standardprøven.

Eksempel 4.

På samme måte som i eksempel 1 og 2 kan et grønnluminiserende stoff med formel $Gd_{1,94}Er^{+++}_{0,06}O_2S$ fåes ved at man går ut fra 1,3 kg tørt KCNS, 351 g Gd_2O_3 og 11,4 g Er_2O_3 .

Etter adskillelse av det grønnluminiserende produkt fra smelten ble ved energisering ved elektroder luminiseringstettheten målt i forhold til denne for det kjente grønnluminiserende stoff willemit. Derved ble det funnet en luminiserende tetthet på 2% i forhold til dette stoff, som ved to timers oppvarmning ved 1300°C i en nitrogenatmosfære kunne økes til 10%.

De ved hjelp av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen fremstilte luminiserende stoffer kan på kjent måte anbringes i luminiserende skjermer av lamper eller elektronestrålerør. De byr da i sammenlikning med tilsvarende på annen måte fremstilte forbindelser på ingen spesielle vanskeligheter.

120750

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåte til fremstilling av et luminiserende stoff med en sammensetning som tilsvare formelen $M'(2-x)M''_xO_2S$, hvori M' minst er et av elementene yttrium, gadolinium og lantan, M'' minst et av elementene fra lantanidegruppen med et ordenstall mellom 57 og 64 og mellom 64 og 71, og x er et tall mindre enn 0,2 og større enn 0,0002, k a r a k t e r i s e r t ved at natrium- og/eller kaliumrhodanid smeltes og smelten oppvarmes ved en temperatur mellom 300 og 700°C, deretter oppløses de for dannelsen av det luminiserende stoff med den ønskede sammensetning nødvendige mengde av oksyden av elementene M' og M'' i smelten, smelten holdes minst 2 min. ved en temperatur mellom 200 og 700°C og avkjøles endelig til værelsetemperatur.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at mengden av natrium- og/eller kaliumrhodanid er større enn den for dannelsen av den ønskede forbindelse nødvendige mengde, således at rhodanidet er tilstede i overskudd.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t ved at overskuddet av rhodanid er over det dobbelte og mindre enn ti ganger den nødvendige mengde i mol.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, 2 eller 3, k a r a k t e r i s e r t ved at den til værelsetemperatur avkjølte og deretter stivnede smelte for fjerning av alle oppløselige forbindelser og for adskillelse av uoppløselig ønsket oksysulfid utlutes med vann.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t ved at det adskilte oksysulfid oppvarmes i 1/4 til 4 timer i en atmosfære som ikke inneholder fritt oksygen ved en temperatur fra 1100 til 1500°C.

Anførte publikasjoner: -