

173038



173038

MEMORIA DESCRIPTIVA

de una Patente de Invención por 20 años

a nombre de

The General Electric Company Limited, re-

sidente en London W:C.2., Magnet House, Kingsway

(Inglaterra) por

"UN METODO DE PRODUCCION DE UN MATERIAL LU-
MINISCENTE ARTIFICIAL".



5 El presente invento se refiere a materiales luminis-
centes y su objeto es proporcionar materiales luminis-
centes que se distingan en su composición de los materiales
luminiscentes antes conocidos y se presten para emplearse
en lámparas fluorescentes, en pantallas para tubos de ra-
yos catódicos, en pantallas de rayos X o para dos o más
de estas aplicaciones. En general los materiales luminis-
centes de diferente composición se diferencian también en
el color y eficacia de su luminiscencia o en la excitación
10 por la que se excita la luminiscencia o en dos o más de
estas propiedades, si bien debe advertirse que un material
de composición nueva debe poderse utilizar aunque se ase-
meje a materiales ya bien conocidos en toda estas propie-

173038 = 2 =

073038



15 dades; así si no puede obtenerse volfram tendrán bastante importancia los materiales que posean las propiedades luminiscentes de los volframatos ya conocidos.

20 El invento se refiere también a la producción de materiales luminiscentes y a combinaciones (por ejemplo lámparas fluorescentes y tubos de rayos catódicos) de materiales luminiscentes con medios eléctricos para excitarlos a la luminiscencia.

25 En las solicitudes pendientes nº 172.241 se han descrito materiales luminiscentes, que comprenden un halofosfato, en que al menos la mitad de los átomos de metal bivalentes son átomos de calcio o de estroncio o una mezcla de átomos de calcio y estroncio, en el que al menos la mitad de los átomos de halógeno son átomos de fluor o de cloro o de bromo, o una mezcla de átomos de dos o más de los halógenos fluor, cloro y bromo; el cual halofosfato se activa por un activador, del que al menos una parte es antimonio. El material puede también contener manganeso. 30 Un halofosfato para el objeto del presente invento supone una sustancia con estructura reticular similar a la del apatito y como constituyentes esenciales del retículo comprende uno o más metales bivalentes, el radical de fosfato $-(PO_4)$ y uno o más halógenos; el término "similar" indica que la diferencia de la estructura respecto a la del apatito no es mayor que la que puede esperarse resulte de bien (a) la sustitución parcial o completa del calcio o el fluor en el apatito por otro metal terrecalcalino u otro 40 halógeno respectivamente, bien (b) de la introducción de un activador. Los halofosfatos se supone generalmente que vienen representados por $M_3(PO_4)_2 \cdot M'L_2$, en que M, M', que pueden ser los mismos, son metales bivalentes o mezclas de metales bivalentes, y L es un halógeno o mezcla de haló-

45

173038

= 3 =

173038



50 geno. Estos materiales luminiscentes pueden prepararse por caldeo a una temperatura en la proximidad de 1000° C (por ejemplo 1000-1150° C), de una sustancia que como elementos esenciales contiene uno o más metales terrecalinos, uno o más halógenos, antimonio, manganeso (si está presente), fósforo y oxígeno, no siendo dicha sustancia, de ordinario una mezcla de varios compuestos químicos en que el fósforo y el oxígeno se encuentran presentes como el radical PO_4 , un material luminiscente o un
55 material luminiscente con propiedades luminiscentes distintas a las del producto del caldeo.

En la solicitud pendiente nº 172.330 se ha descrito la substitución del antimonio por plomo o estaño o por plomo y estaño, como un parte al menos del activador.

60 Ahora bien, se ha descubierto que pueden lograrse buenos resultados cuando el metal bivalente M, M' es bario en lugar de estroncio o calcio, y cuando el halógeno es fluor o cloro, supuesto que las proporciones de $BaCO_3$ y P_2O_5 se escojan convenientemente según se explicará después.
65

Por consiguiente, según el presente invento un material luminiscente artificial comprende un halo-fosfato en que al menos la mitad de los átomos de metal bivalente son átomos de bario, en que al menos la mitad de los átomos de halógeno son átomos de fluor o de cloro o una mezcla de átomos de fluor y de cloro, y en la que se incluye como activador antimonio, estaño o plomo o un compuesto de éstos o una mezcla de dos o más de estos elementos antimonio, estaño y plomo o compuestos de los mismos.
70

75 Puede preverse manganeso como un activador secundario con objeto de cambiar el color de la fluorescencia, si

1973048



bien la magnitud del cambio producido en este caso es esencialmente menor que en el caso de los halo-fosfatos de calcio.

80

En conformidad con una característica del presente invento, un material luminiscente comprendiendo un halo-fosfato, en el que el material bivalente M, M' es principalmente bario, se prepara calentando a una temperatura, preferentemente en la proximidad de los 1000°, una sustancia que como elementos esenciales contiene, bario, cloro o fluor o ambos, uno o más de los elementos antimonio, plomo o estaño, fósforo, oxígeno y posiblemente manganeso, no siendo dicha sustancia un material luminiscente o un material luminiscente con propiedades luminiscentes distintas a las del producto del caldeo.

85

90

Describiremos a título de ejemplo algunos métodos para preparar materiales fluorescentes según el presente invento. Todos los productos químicos citados serán preferentemente de la más elevada pureza comercial, por ejemplo cuando se los pueda obtener, habrán de ser del grado que contienen los de la marca comercial registrada AnalaR.

95

100

El fluoruro de bario puede prepararse como sigue: 244 gramos de cloruro de bario ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) (AnalaR) se disuelven en un litro de agua destilada caliente para formar la disolución A. 100 gramos de fluoruro de amonio (AnalaR) se disuelven en 250 mls, de agua destilada caliente para formar la disolución B. 10 mls. de la disolución A se agregan a la disolución B y 10 mls. de la disolución B se agregan a la disolución A. Los líquidos resultantes se filtran y se mezclan los filtrados. El precipitado se separa por filtración, se lava seis veces con agua destilada caliente se seca a 160° C y se muele. El fluoruro de estroncio puede prepararse de modo análogo.

105

173358

= 5 =

473038



110 El cloruro de estroncio ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) se prepara disolviendo carbonato de estroncio en la cantidad calculada de ácido clorhídrico diluido y haciéndole cristalizar en este líquido.

115 El fosfato de bario puede prepararse como sigue: 1180 gramos de BaCO_3 (AnalaR) se mezclan para formar una papilla con 1500 ml. de agua destilada fría para formar C. 255 ml. de ácido fosfórico (AnalaR) se diluyen a 500 ml. con agua destilada fría y se señala esta disolución por D. Se agrega C a la disolución D poco a poco y agitando constantemente. Cuando ha cesado la efervescencia, 120 se filtra el líquido, el precipitado se seca a 160°C y se muele. El fosfato de estroncio puede prepararse con el carbonato de estroncio de una forma análoga.

125 El trióxido de antimonio puede prepararse como sigue: 500 gramos de tricloruro de antimonio (AnalaR) se disuelven en la cantidad mínima de ácido clorhídrico concentrado y frío. Se agrega luego poco a poco disolución de amoniac (AnalaR) (peso específico 0,880) agitando constantemente hasta que no se presente más precipitación. Se separa el precipitado por filtración y se lava seis veces con 130 agua destilada hirviendo, se seca a 160°C y se muele. El polvo blanco resultante puede contener un poco de oxígeno de antimonio.

135 El fosfato de manganeso puede prepararse como sigue: 396 gramos de fosfato ácido de amonio $(\text{NH}_4)(2\text{HPO}_4)$ (AnalaR) se disuelven en dos litros de agua destilada hirviendo para formar la disolución E. 594 gramos de cloruro de manganeso (AnalaR) se disuelven en tres litros de agua destilada para formar la disolución F. 10 ml. de la disolución E se agregan a la disolución F, y 10 ml. de la disolución F a la disolución E; los líquidos resultantes se filtran 140

1 38

= 6 =

173038

25 MAR



y se mezclan los filtrados. El precipitado se separa por filtración, se lava con agua destilada hirviendo, y se seca a 160° C. El producto seco se muele.

Ejemplo I.

145 Si el material requerido es $3Ba_3(PO_4)_2 \cdot 1BaF_2 + 3\% Sb + 1,7\% Mn$, la sustancia que se ha de calentar, puede estar constituida por una mezcla de 66,3 gramos de fosfato de bario, 5,8 gramos de fluoruro de bario, 2,4 gramos de trióxido de antimonio y 3,1 gramos de fosfato de manganeso. Esta mezcla se calienta en un horno en un bote de sílice cerrado por un tapón de lana de vidrio a 1000° C durante

150 media hora y se deja enfriar. Cuando está fría, se muele la sustancia y se vuelve a calentar en el horno durante otra media hora a la misma temperatura; Si es necesario, puede agregarse una pequeña cantidad de carbonato de bario

155 (AnalaR) o de fosfato de amonio (AnalaR) a la mezcla inicial para producir el óptimo de activador luminiscente.

Como hace poco se ha dicho, las proporciones de $BaCO_3$ y P_2O_5 son críticas para obtener los mejores resultados. Se ha encontrado frecuentemente que para lograr el mejor

160 resultado es necesario ajustar las proporciones relativas de estos dos componentes mediante adición de uno de ellos. Las cantidades de estas sustancias que se han de agregar, se ha descubierto que varían entre 0 y 2% próximamente de $BaCO_3$ y entre 0 y 4% de P_2O_5 ; así en algunos casos puede

165 necesitarse una pequeña cantidad de $BaCO_3$ y en otros una pequeña cantidad de P_2O_5 puede encontrarse que habrá de dar mejores resultados.

El polvo, después del segundo tratamiento térmico, puede molerse, lavarse y tamizarse al tamaño requerido en

170 las partículas. El polvo presenta una fluorescencia amarilla bajo luz U.V. de 2537 Å.

175000

= 7 =

173048



175

Pueden prepararse materiales con propiedades luminiscentes diversas gracias a reemplazar parcial o totalmente el fluoruro de bario por cloruro de bario y también aumentando o disminuyendo el porcentaje de manganeso en la mezcla inicial. Los colores luminiscentes y la brillantez aproximada de algunas composiciones modificadas se señalan en el siguiente cuadro.

180

Composición	Porcentaje de manganeso			
	0	2	5	7,5
3 Ba ₃ (PO ₄) ₂ .1 BaF ₂ +3% Sb	amarillo brillante	amarillo moderado	amarillo débil	amarillo débil
		más saturado		
6 Ba ₃ (PO ₄) ₂ .1 BaF ₂ .	amarillo moderado	amarillo débil	amarillo muy débil	---
1 BaCl ₂ + 3% Sb.	(más saturado)			
3 Ba ₃ (PO ₄) ₂ .1 BaCl ₂ + 3% sb	amarillo débil	amarillo muy débil	---	---

Ejemplo II.

185

Si el material requerido es 3Ba₃(PO₄)₂.1BaF₂+ 5% Pb + 1,7% Mn, la sustancia que se ha de calentar, puede ser una mezcla de 66,3 gramos de fosfato de bario, 5,8 gramos de fluoruro de bario, 3,3 gramos de fluoruro de amonio (AnalaR), 3,1 gramos de fosfato de manganeso y 5,3 gramos de nitrato de plomo (AnalaR). Esta mezcla se calienta en un horno en un bote de sílice cerrado con tapón de lana de vidrio a 950° C durante media hora. El producto puede luego molerse, lavarse y tamizarse al tamaño requerido en las partículas. Como en el ejemplo precedente se agrega a la mezcla inicial una pequeña cantidad de carbonato de bario o de fosfato de amonio (ordinariamente de 0-2% de

190



195 BaCO₃ y 4-0% de P₂O₅) para lograr la mejor actividad luminescente. Este polvo presenta una luminiscencia rojorosa bajo luz ultravioleta de 2537 Å.

Ejemplo III.

200 La mezcla inicial del ejemplo II se modifica poniendo 5% Sn en lugar de 5% Pb gracias a la adición de 6,3 gramos de cloruro estannoso (AnalaR) en lugar del nitrato de plomo y por lo demás el método de preparación es el mismo que en el ejemplo II. Este polvo presenta una fluorescencia amarilla+verde.

Ejemplo IV.

205 Si el material requerido es 6Ba₃(PO₄)₂.1BaF₂-1BaCl₂.6Sr₃(PO₄)₂.1SrF₂.1SrCl₂+3% Sb. + 1% Mn., se prepara la siguiente mezcla: 33,1 gramos de fosfato de bario, 25,8 gramos de fosfato de estroncio, 1,5 gramos de fluoruro de bario, 2,0 gramos de cloruro bárico (BaCl₂.2H₂O)(AnalaR) 1,0 gramos de fluoruro de estroncio, 2,2 gramos de cloruro de estroncio (SrCl₂.6H₂O), 2,1 gramos de trióxido de antimonio y 2,1 gramos de cloruro de manganeso (MnCl₂.4H₂O) 210 (AnalaR). Esta mezcla se muele y se calienta en un horno en un tubo de sílice cerrado por un tapón de lana de vidrio durante media hora a 1100° C. Cuando la mezcla está fría, se muele y se vuelve a calentar en el horno. Cuando vuelve a estar fría la mezcla, puede molerse y lavarse 215 con agua destilada y secarse. Si se la excita con onda corta de luz ultravioleta de 2537 Å, este polvo presenta una luminiscencia blanca amarillenta.

220 Si es necesario con objeto de producir la mayor luminiscencia, puede agregarse una pequeña cantidad de carbonato de bario o de fosfato de amonio antes del caldeo o fusión en el horno como en los anteriores ejemplos.

Ejemplo V.



1,000

229

Si el material requerido es $6\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1\text{BaF}_2 \cdot 6\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1\text{CaF}_2 \cdot 1\text{CaCl}_2 + 3\% \text{Sb} + 1\% \text{Mn}$, se prepara la siguiente mezcla: 33,1 gramos de fosfato de bario, 18,6 gramos de fosfato de calcio, 1,5 gramos de fluoruro bárico, 2,0 gramos de cloruro bárico ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (AnalaR), 0,7 gramos de fluoruro cálcico, 1,3 gramos de cloruro cálcico, 1,8 gramos de trióxido de antimonio y 1,8 gramos de cloruro de manganeso (AnalaR). El fosfato de calcio y el fluoruro pueden prepararse como se ha descrito en la memoria de la solicitud de patente nº 172,241. El cloruro de calcio se seca (si es de calidad AnalaR), y contiene unos 27,5% de agua. Los componentes restantes pueden prepararse como se ha descrito aquí.

235

La mezcla se muele y se calienta o funde en un horno en un tubo de sílice cerrado con tapón de lana de vidrio durante media hora a 1100° C. Cuando está fría la mezcla, se muele y vuelve a fundir. Cuando nuevamente está fría, se puede moler y lavar con agua destilada y después secar.

240

El polvo presenta una luminiscencia rosa pálida bajo radiación de onda ^{corta} ultravioleta de 2537 Å. El contenido de BaCO_3 y P_2O_5 puede, si es necesario, ajustarse como se acaba de describir.

==+==+==+==+ N O T A ==+==+==+==+

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

245

1.- Un método de producción de un material luminiscente artificial, que comprende un halo-fosfato juntamente con un activador constituido por antimonio, estaño o plomo, o un compuesto de éstos, o una mezcla de dos o más de los elementos antimonio, estaño, plomo o de sus compuestos, caracterizado porque al menos la mitad de los átomos de metal bivalente son átomos de bario y porque al menos

250

113038

= 10 =

113038



la mitad de los átomos de halógenos son átomos de fluor o átomos de cloro o una mezcla de átomos de fluor y de cloro.

255

2.- Un método de producción de un material luminescente artificial según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado por la adición de manganeso como activador secundario.

260

3.- Un método de producción de un material luminescente artificial según lo reivindicado en los puntos 1 o 2, obtenido mediante caldeo, preferentemente en la proximidad de 1100° C, de una sustancia que no es un material luminescente con propiedades luminescentes distintas de del

265

las (producto del caldeo, caracterizado porque dicha sustancia contiene como elementos esenciales, bario, cloro o fluor o ambos, uno o más de los elementos antimonio, plomo o estaño, fósforo, oxígeno y posiblemente manganeso.

270

4.- Un método de producción de un material luminescente según lo reivindicado en los puntos 1 o 2, estando dicho material adaptado para excitarse a la luminiscencia mediante la descarga en una lámpara eléctrica.

275

5.- Un método de producción de un material luminescente según lo reivindicado en los puntos 1 o 2, estando dicho material adaptado para excitarse a la luminiscencia por los rayos catódicos en un tubo de estos rayos.

Esta Patente recae sobre "UN METODO DE PRODUCCION DE UN MATERIAL LUMINESCENTE ARTIFICIAL", como queda descrito en la presente memoria y caracterizado en la anterior:
Nota.

Madrid, 29 de Marzo de 1946.-

JOSE SANCHO
P. P.