

P - 485 173367

Ph. 9211-Div.



28 OCT. 1947

173367

MALE REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

28 OCT. 1947

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 29 de Abril de 1946 con el N° 173.367

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN, entidad holandesa, establecida en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR UNA SUSTANCIA LUMINISCENTE A UTILIZAR EN UN TUBO DE DESCARGA".

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

El invento se refiere a un procedimiento de fabricación de una sustancia luminiscente para tubos de descarga.

5 En su Patente N° 162.383, la solicitante ha propuesto utilizar en un tubo de descarga una sustancia luminiscente compuesta de óxido de magnesio, de dió-



173367

28 OCT 1947

xido de silicio y de dióxido de titanio, combinados en una relación determinada. Tocado por los electrones, este titanosilicato de magnesio se ilumina en azul; la transformación de la energía de los electrones incidentes en luz azul se efectúa con un rendimiento muy elevado.

En otra Patente N° 163.724, la solicitante ha descrito un tubo de descarga cuya substancia luminiscente está constituida por dióxido de silicio, dióxido de titanio y uno o más de los óxidos de calcio, de estroncio, de cadmio, de sodio o de litio, eventualmente adicionados de óxido de magnesio. Esta Patente prescribe también ciertas relaciones entre los diversos óxidos. Estas substancias se iluminan en azul cuando son tocadas por electrones o por rayos ultravioletas de ondas cortas.

Además, las patentes y otras publicaciones ha dado a conocer ciertas substancias luminiscentes que contienen titanio o dióxido de titanio.

El presente invento se refiere asimismo al empleo de substancias luminiscentes capaces de transformar en luz azul, e incluso verde, la energía de los electrones o de los rayos ultravioletas de ondas cortas. Existe, en efecto, necesidad de desarrollar el número de estas substancias a fin de permitir la selección, para una aplicación determinada, entre un número mayor de substancias, para sacar todo el partido posible de las propiedades particulares de la substancia seleccionada sin tener que temer una luminiscencia más o menos indeseable. Un tubo de descarga según el invento contiene una o más substan-



173367

5 cías luminiscentes que contienen dióxido de titanio, uno o más de los óxidos de circonio, de hafnio, de torio, de germanio, o de estaño, adicionados eventualmente con óxidos ácidos, básicos o con ambos.

5 Oxidos básicos apropiados a este efecto son: el óxido de sodio, de potasio, de rubidio, de cesio, de litio, de bario, de calcio, de estroncio, de magnesio, de berilio y de cinc. Los óxidos ácidos son del grupo  $SO_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$  y  $SiO_2$ .

10 La cantidad de titanio es elegida, con preferencia, de modo que en moléculas-gramos, la sustancia contenga de él al menos 0.001% y como máximo 50% de la suma de las cantidades de óxidos de titanio, de circonio, de hafnio, de torio, de silicio, de germanio o de estaño. Las sustancias que contienen estos óxidos en  
15 las proporciones especificadas aseguran, en efecto, el rendimiento más elevado en la transformación de los rayos o de los electrones incidentes en luz.

20 Como ejemplo de tubos de descarga según el invento, procede mencionar, por una parte, los tubos de Braun y, por otra, los tubos de descarga en vapor de mercurio. En los tubos del primer grupo, la luminiscencia es provocada por electrones y en los del segundo grupo, por rayos ultravioletas.

25 En las sustancias utilizadas en los tubos según el invento, el titanio se encuentra en estado tetravalente en la red de la sustancia y reemplaza en ella a una parte de los elementos especificados, a sa-



173367

2806

ber, el zirconio, el hafnio, el torio, el silicio, el germanio o el estaño. La cantidad de titanio así contenida en la substancia puede ser mucho mayor que la cantidad normalmente contenida en los excitantes de substancias luminiscentes.

5

Como ejemplos de substancias utilizables en un tubo de descarga según el invento, procede mencionar:

1º - El óxido de zirconio activado con ayuda de 0.001 a 10% de  $TiO_2$ . Emisión verdosa, presenta un máximo a  $4700 \text{ \AA}$ . Excitación por rayos ultravioletas de una longitud de onda de  $3650 \text{ \AA}$  y menos, así como por los rayos electrónicos.

2º - El estannato de magnesio activado con ayuda de titanato de magnesio ( $Mg_2SnO_4 - Mg_2TiO_4$ ). Emisión azul, máxima a  $4480 \text{ \AA}$  al ser excitada con ayuda de rayos electrónicos y de rayos ultravioletas de una longitud de onda de menos de  $2800 \text{ \AA}$ .

3º - El zirconiato de calcio ( $CaZrO_3$ ) activado con ayuda de titanato de calcio. Emisión azul. Excitación por rayos ultravioletas de una longitud de onda de  $2700 \text{ \AA}$  y menos, así como por rayos electrónicos.

4º - El fosfato de zirconio ( $ZrP_2O_7$ ), activado con ayuda de fosfato de titanio. Emisión azul. Excitación por rayos ultravioletas de una longitud de onda de  $2537 \text{ \AA}$  y menos, así como por rayos electrónicos.

25

En comparación con las substancias ya conocidas, la utilizada en los tubos de descarga según



173367

28061.1347

el invento presenta la ventaja de que se puede modificar la distribución espectral de la emisión entre límites determinados, lo que permite seleccionar la substancia más apropiada para una aplicación determinada. Cuando se  
5 utilizan estas substancias en los tubos de descarga que producen rayos ultravioletas, la luminiscencia es esencialmente engendrada por rayos de una longitud de onda inferior a 3000 Å. Las substancias a emplear en un tubo según el invento pueden usarse conjuntamente, por ejemplo,  
10 mezcladas con substancias luminiscentes, cuya emisión se encuentra en otra parte del espectro y que emiten, por ejemplo, luz roja.

En un procedimiento de preparación que constituye asimismo el objeto del presente invento, uno  
15 o más de los óxidos de zirconio, de hafnio, de torio, de germanio o de estaño, se calientan en un medio no reductor con los óxidos ácidos y/o básicos especificados en la descripción, conjuntamente con el óxido de titanio, a una temperatura tal que los elementos componentes se difundan  
20 y/o reaccionen entre sí.

Los siguientes ejemplos de ejecución de un procedimiento según el invento, ilustran claramente la preparación de algunas substancias luminiscentes:

Ejemplo 1

25 40 g. de oxiclорuro de zirconio se disuelven en ácido clorhídrico diluido. A la solución obtenida, se añaden 1.5 c.c. de una solución de tetracloruro de titanio, que contiene por c.c. el equivalente de 10 mg. de



173367

2800

TiO<sub>2</sub>.

A esta solución se le añade en seguida un exceso de amoníaco, lo que provoca un depósito. Este precipitado se filtra, se seca, se calienta durante una hora en una atmósfera oxidante a la temperatura de 1300°C. Se obtiene así un producto que, irradiado por rayos ultravioletas o bombardeado por electrones, da una luminiscencia verde.

EJEMPLO DE EJECUCION 2

En ácido clorhídrico diluido se disuelven

31.9 g. de oxícloruro de zirconio y  
10.0 g. de carbonato de calcio.

A la solución obtenida se le añaden 8 c.c. de una solución de tetracloruro de titanio (10 mg. de TiO<sub>2</sub> por c.c.).

La adición de un exceso de amoníaco provoca una precipitación que, después de filtrar, secar y calentar, durante dos horas en una atmósfera oxidante a 1300°C deja un producto que, bajo la acción de rayos ultravioletas y de electrones, da una luminiscencia de un hermoso azul.

EJEMPLO DE EJECUCION 3.

40 g. de óxido de magnesio se disuelven en ácido clorhídrico diluido. A esta solución se le añade otra de 170 g. de SnCl<sub>2</sub> y 800 c.c. de una solución de tetracloruro de titanio (10 mg. de TiO<sub>2</sub> por c.c.).

La adición de un exceso de amoníaco provoca un depósito que se filtra y seca. La substancia



2864

173367

seca se calienta previamente a 600° y luego se calienta durante dos horas en una atmósfera oxidante a la temperatura de 1250°C.

5 El producto obtenido proporciona una luminiscencia azulada, cuando es excitado por rayos ultravioletas de ondas cortas o por electrones.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Bélgica el 1° de Mayo de 1945, bajo el nº 355.353, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- O - N O T A - O -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1º. - Un procedimiento de preparación de una substancia luminiscente para utilizarla en un tubo de descarga tal como el reivindicado en la Patente Nº 173.365 caracterizado porque una mezcla de bióxido de titanio, de uno o más de los óxidos de zirconio, de hafnio, de torio, de germanio o de estaño y de uno o  
20 más de los óxidos ácidos y/o básicos o de combinaciones cuyo calentamiento puede producir estos óxidos, se



173367

28 OCT 1947

calienta en un medio no reductor.

2º. - Un procedimiento de preparar una sustancia luminiscente a utilizar en un tubo de descarga.

5. Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 28 OCT. 1947

P. A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder