

184238

P. 6879.-

PHB. 30.265.-



184238

= 8 JUL. 1948

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 23 de Junio de 1948, con el N.º.184.238,

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:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE PANTALLAS LUMINISCENTES".

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

Este invento se refiere a pantallas luminiscentes que comprenden materiales luminiscentes de gran estabilidad respecto al calor y a las acciones químicas, y ade-



184238

cuados para su empleo por excitación mediante radiaciones
ultra-violetas, rayos catódicos, rayos X o por las radiacio-
nes emitidas por sustancias radioactivas. Esta gran estabili-
dad hace que el fósforo (la palabra "fósforo" en esta Memo-
5 ria se emplea como nombre genérico para la sustancia fluore-
cente o luminiscente usada para recubrir la pantalla de un
tubo de rayos catódicos y similares) sea especialmente conve-
niente para su empleo como material de recubrimiento interno
para lámparas fluorescentes, porque en tales lámparas la apli-
10 cación de calor es necesaria durante la fabricación para ase-
gurar un recubrimiento bien adherente, siendo la acción quími-
ca debida a menudo a la atmósfera de mercurio que se considera
como una de las razones del "ennegrecimiento" del tubo.

De acuerdo con el presente invento, el material
15 luminiscente comprende un aglutinante consistente en un arse-
niato de metal alcalinotérreo (es decir, una combinación de
metal alcalino-térreo, arsénico y oxígeno) y un activador, tal
como, por ejemplo, manganeso, antimonio y cerio.

Si se desea, pueden añadirse uno o más haluros
20 de metal alcalino-térreo, con el efecto de alterar el color
de la luminiscencia. Con preferencia, los diversos elementos
están presentes en cantidades tales que los materiales tie-
nen la estructura de apatitas de halo-arseniato alcalino-
térreo correspondiendo a la fórmula $X_{10}(ASO_4)2Y_2$ o de wagne-
25 ritas de halo-arseniato alcalino-térreo correspondiendo a la
fórmula X_2ASO_4Y , donde X es un metal alcalino-térreo e Y es
un haluro. En general, la luminiscencia de compuestos de la
última estructura es inferior a la de los que poseen estruc-
tura de apatita; el cloro es el más eficaz, pero otros halu-
30 ros dan también materiales luminiscentes.



- 8 JUL 1948

184238

5 Con el fósforo según el invento es posible
obtener una amplia gama de colores desde el rojo al azul y
diferentes grados de saturación, variando con la composición
el color de la luminiscencia. En general, un aumento en el
contenido en manganeso desplaza el color de la luz emitida
hacia el extremo rojo del espectro; un aumento de cloro tie-
ne el mismo efecto, al paso que el aumento en flúor desplaza
el color hacia las longitudes de onda más cortas.

10 Los siguientes son ejemplos típicos de la pre-
paración de fósforos según el invento

15 a) Disuélvanse 130 gra. de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 260
c.c. de agua. Añádase la primera solución a una solución de
80 gra. de $(\text{NH}_4)_2\text{HAS}_2\text{O}_4$ en 200 c.c. de agua y 20 c.c. de
solución de amoníaco (por ejemplo 0.88). Sepárese por fil-
tración el precipitado, lávese y séquese. El producto así

obtenido por precipitación es hidroxarseno apatita,
 $3 \text{Ca}_3(\text{ASO}_4)_2 \text{Ca}(\text{OH})_2$.

20 b) Mézclense 250 gra. de pentóxido de arsé-
nico y 168 gra. de óxido de calcio en seco. Caliéntese gra-
dualmente la mezcla hasta unos 700°C y manténgase a esta
temperatura durante media hora aproximadamente. En lugar de
 As_2O_5 , puede emplearse la cantidad equivalente de $(\text{NH}_4)_2\text{HASO}_4$.
El producto así obtenido debe corresponder a la fórmula del
ortoarsenato $\text{Ca}_3(\text{ASO}_4)_2$. Si no fuera éste el caso, el pro-
ducto debe calcinarse de nuevo con la cantidad requerida de
25 $(\text{NH})_2\text{HASO}_4$ o CaCO_3 .

Los compuestos de arseniato obtenidos por el
método (a) o (b) pueden ser activados como se describe en



184238

los ejemplos siguientes:

(1) Mézclense bien 100 grs. de estos arseni-
atos alcalino-térreos con 5 grs. de arseniato de manganeso
o la cantidad equivalente de otro compuesto de manganeso, por
ejemplo, mixtato de manganeso, y calcínese a 800°C durante
5 media hora al aire. El material muestra una luminiscencia
rojo anaranjada cuando es excitado por la línea de mercurio
2537 Å.

(2) Prepárese una mezcla como en (1) pero añá-
10 dase 2 grs. de nitrato de antimonio en lugar de arseniato
de manganeso. Este fósforo muestra una luminiscencia azulada
al ser excitado por la línea de mercurio 2537 Å o rayos cató-
dicos. En lugar de nitrato de antimonio, puede usarse óxido
de antimonio junto con pentóxido de arsénico.

(3) Prepárese una mezcla como en (2) pero añá-
15 danse 5 grs. de arseniato de manganeso además del compuesto
de antimonio. Este fósforo da una luminiscencia verde cuando
es excitado por la línea de mercurio 2537 Å. Si se requieren
halcarseniatos, el procedimiento puede realizarse según se
20 expone en los ejemplos siguientes.

(4) Prepárese una mezcla como en (3) pero añá-
dase 5 grs. de fluoruro de calcio además del compuesto de
antimonio y del arseniato de manganeso. El fósforo muestra
una luminiscencia amarilla bajo 2537 Å.

(5) Prepárese una mezcla como en (4) pero en
25 lugar de fluoruro de calcio añádase la cantidad equivalente
de fluoruro de estroncio. El producto así obtenido muestra
una luminiscencia blanca bajo excitación por la línea de



184238

mercurio 2537 A.

El arseniato de manganeso según se requiere para los fósforos antes descritos puede obtenerse en la forma siguiente.

5 Disuélvase 370 grs. de $MnSO_4$ en un litro de agua hirviente y añádase arseniato amónico en solución hasta que no aparezca más precipitado. Sepárese por filtración el precipitado rosado, lávese y séquese.

10 En lugar de ser introducidos como arseniatos, los metales activadores pueden ser introducidos como óxidos y la deficiencia en óxido arsenioso puede ser cubierta por una adición de arseniatos amónicos. Como alternativa a la adición del activador al arseniato de metal alcalino-térreo, los metales activadores pueden incorporarse en los
15 materiales de partida. Por ejemplo, puede añadirse carbonato de manganeso a la mezcla de óxido arsenioso y óxido de calcio antes de calcinarla o si se usa el procedimiento por vía húmeda como se describió en el ejemplo (a), entonces el manganeso puede añadirse como nitrato a la solución de cloruro
20 de calcio antes de la precipitación.

Las temperaturas óptimas de calcinación dependen de diversos factores tales como el tamaño de grano de las materias primas, el tamaño de la carga, el tipo de material del crisol. El objeto a conseguir es siempre un producto
25 bien cristalizado. A veces no es suficiente una etapa de calcinación para producir un producto uniforme y el material ha de calcinarse de nuevo, si es necesario, a una temperatura más alta. Como regla general, la temperatura de calcinación



184238

está entre 800 y 1100°C. Por encima de este último valor tiene lugar, frecuentemente, una fusión, disminuyendo el rendimiento en luz fluorescente. La temperatura óptima ha de determinarse para cada sustancia particular.

5 La atmósfera en la cual se lleva a cabo la calcinación depende del tipo de fósforo a preparar. En los ejemplos antes descritos la calcinación en nitrógeno, en lugar de en aire, mejoró los resultados, con tal de que después de la calcinación los fósforos se dejaran enfriar en
10 nitrógeno hasta unos 300°C antes de ponerse en contacto con el aire. De hecho, el enfriamiento en una atmósfera no oxidante parece ser la precaución más importante, ya que hemos comprobado que en general la calcinación puede realizarse al aire, particularmente si el crisol se cubre durante la
15 calcinación. Parece que durante la calcinación, las condiciones no son tales como para favorecer la formación de óxido. En casos diferentes del ejemplo anterior, por ejemplo, si se usa cerio como activador, una atmósfera reductora puede ser ventajosa.

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña con fecha 25 de Junio de 1947, según descripción provisional número 16.740/47 y la de la presentación (que todavía se desconoce) de la Memoria completa, que han de concederse bajo una sola Patente británica, se acoge a
25 los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



184200

184238 184200

- 0 - N O T A - 0 -

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:

5 1.^a. - Mejoras introducidas en la preparación de pantallas luminiscentes que comprenden un material consistente en un aglutinante de arseniato de metal alcalino-térreo y un activador.

10 2.^a. - Mejoras introducidas en la preparación de pantallas luminiscentes según se reivindican en el punto 1.^a, en las cuales el activador consiste en manganeso, antimonio o cerio.

15 3.^a. - Mejoras introducidas en la preparación de pantallas luminiscentes según se reivindican en el punto 1.^a o en el 2.^a, que comprenden también uno o más haluros con preferencia en tales cantidades que el material muestra una estructura de apatita o de wagnerita.

20 4.^a. - Mejoras introducidas en la preparación de pantallas luminiscentes según se reivindican en el punto 3.^a, en las cuales el aglutinante consiste en arseniato de calcio y el activador consiste en una mezcla de manganeso y antimonio, junto con un fluoruro, por ejemplo, fluoruro de calcio o fluoruro de estroncio.

25 5.^a. - Un procedimiento para la fabricación de un material luminoso para su uso en una pantalla según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual el arseniato de metal alcalino-térreo se prepara por separado, se mezcla bien con un compuesto activador adecuado y luego se calcina, y a continuación se enfría en condiciones que impiden



184238

la oxidación.

5 6º. - Un procedimiento para la fabricación de un material luminiscente para su uso en una pantalla según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 4º, en el cual el activador se incorpora al arseniato de metal alcalino-térreo durante la preparación del último, y la mezcla se calcina y luego se enfría en condiciones que impiden la oxidación.

10 7º. - Mejoras introducidas en la preparación de pantallas luminiscentes.

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 cara.

Madrid,

17 ENE. 1949

P. A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder