



**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

186230

186230

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

de una Patente de Invención por 20 años, a nombre de THE GENERAL ELECTRIC COMPANY LIMITED, de nacionalidad inglesa, domiciliada en Magnet House, Kingsway, LONDON W.C.2 (Inglaterra), por : "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE MATERIALES LUMINISCENTES".

5 La presente invención se refiere a materiales luminiscentes, siendo uno de sus objetos el de proporcionar materiales luminiscentes de nueva composición, adecuados para ser usados en lámparas fluorescentes, pantallas de tubo de rayos catódicos, pantallas de rayos X, o en dos o más de estas aplicaciones. La invención se refiere también a un método de fabricación de tales materiales luminiscentes y a combinaciones de tales materiales luminiscentes con medios eléctricos destinados a excitarlos haciéndolos luminiscentes, por ejemplo lámparas de descarga eléctrica y tubos de rayos catódicos.

10 En general, los materiales luminiscentes de diferente composición difieren también en el color o la eficiencia de su luminiscencia, o en las radiaciones por las que son excitados y hechos luminiscentes, o en dos o más de estas propiedades. Puede 15 sin embargo observarse que un material de nueva composición pudiera ser útil aunque se pareciera mucho en todas estas propiedades a los materiales conocidos.



Es bien conocido el procedimiento de hacer una mezcla de dos o más materiales de convenientes y distintos colores de luminiscencia, hallándose dichos materiales en una proporción tal que el color de luminiscencia de la mezcla resulte esencialmente blanco. Se verá más adelante que algunos de los materiales luminiscentes creados por la presente invención producen por sí mismos una luminiscencia aproximadamente blanca una vez sometidos a una conveniente excitación, siendo particularmente convenientes algunos de estos materiales para ser empleados en la fabricación de pantallas fluorescentes para tubos de rayos catódicos en las que es a menudo deseable una fluorescencia blanca, por ejemplo con fines de televisión.

Según una de las formas de la invención, un material luminiscente comprende sulfuro de cinc activado por fósforo.

Según otro aspecto de la invención, un material luminiscente susceptible de ser excitado por una radiación ultravioleta de una longitud de onda de 3650\AA y dotado de una fluorescencia de un color blanco-azulado, blanco, blanco-amarillo o amarillo, se compone de cristales que contienen los elementos cinc, azufre y fósforo.

Según otro aspecto de la invención, un método de fabricación de un material luminiscente comprende el calentamiento, en una atmósfera reductora, de un material o mezcla que contiene cinc, azufre y fósforo y compuesta de uno o más de dichos elementos y/o de uno o más compuestos de dichos elementos.

El procedimiento preferido de fabricación de un material luminiscente según la invención comprende el calentamiento de sulfuro de cinc juntamente con una cantidad tal de fósforo o de uno o más compuestos de fósforo que el peso del fósforo presente no supera el 5% del peso del sulfuro de cinc, realizándose el calentamiento a una elevada temperatura, y preferiblemente dentro de la zona aproximada de temperatura comprendida entre 900°C . y 1100°C . (aun cuando en algunos casos pueden usarse temperaturas más altas o más bajas) y en una atmósfera reductora.

El método según la invención es preferiblemente puesto en práctica calentando, en una conveniente atmósfera reductora, una íntima mezcla de sulfuro de cinc finamente subdividido con fósforo rojo o uno o más compuestos de fósforo, también en estado de fina subdivisión. Los compuestos de fósforo adecuados para este uso comprenden, por ejemplo, los fosfuros (siendo el

186230



60 fosfuro de cinc, Zn_3P_2 el miembro preferido de este grupo), el pentasulfuro de fósforo, P_2S_5 , y las oxi-sales, especialmente los fosfatos como los fosfatos de cinc, sodio, calcio y amónico.

65 Preferiblemente, la atmósfera reductora en la que se realiza el calentamiento está constituida por hidrógeno, aunque se ha comprobado que también el monóxido de carbono constituye en
70 hecha fuertemente reductora, por ejemplo previendo un paso continuo de hidrógeno sobre el material calentado, o la acción reductora puede ser hecha de mediana intensidad, por ejemplo previendo una atmósfera estática de hidrógeno en contacto con el material calentado, o débilmente reductora, por ejemplo mediante la descomposición de una cantidad limitada de una sal amónica durante el calentamiento. Preferiblemente, la atmósfera empleada es esencialmente seca.

75 Los materiales luminiscentes según la invención pueden ser excitados y hechos luminiscentes por una radiación ultravioleta de larga o corta longitud de onda, por rayos catódicos o por rayos X, o por dos o más de estos agentes, variando algo el color y la intensidad de la luminiscencia con los distintos agentes de excitación.

80 Nuestra experiencia nos ha permitido comprobar que no es deseable que la proporción de fósforo añadido como agente de activación al sulfuro de cinc por el método según la invención sea superior al 5% en peso, resultando que es preferible que no supere el 3% del peso del sulfuro de cinc, ya que las proporciones de fósforo superiores al 5% pueden traducirse en una
85 disminución del brillo de la luminiscencia. Proporciones de fósforo mucho más pequeñas, de hasta un 0.1% o menos, por ejemplo 0.02%, bastan para activar el sulfuro de cinc. El color de la luminiscencia del material resultante excitado por toda radiación determinada depende del contenido de fósforo. Por ejemplo, un material que contenga 0.1% de fósforo, introducido calentando
90 sulfuro de cinc con fosfuro de cinc en hidrógeno a 950° C., reveló una fluorescencia de un color blanco-amarillo claro al ser excitado por una radiación ultravioleta de una longitud de onda de 3650Å, mientras que un material que contenía un 0.5%
95 de fósforo, introducido de manera similar, mostró una fluorescencia de un color lentamente amarillo al ser sometido a la misma excitación.

Se cree que solamente el fósforo presente en forma reduci-

196230



100 da después del calentamiento es eficaz como activador, y que allí
donde el fósforo presente después del calentamiento se encuentra
en un estado de gran oxidación (por ejemplo, cuando está presen-
te en forma de fosfatos), es esencialmente inerte en este senti-
do ; la presencia de tales compuestos en elevada proporción des-
105 pués del calentamiento es generalmente indeseable, ya que los
mismos actúan meramente como diluyentes y, de tener color, resul-
tan además un inconveniente. Se deriva de ello que el color de
la luminiscencia del material producido por el método de la in-
vención depende hasta cierto punto de la naturaleza de la atmós-
fera en la que se verifica el calentamiento, particularmente si
como fuente de fósforo se emplea un fosfato, ya que el poder re-
ductor de la atmósfera determinará la proporción de fósforo pre-
110 sente en estado de reducción (y capaz, por consiguiente, de pro-
ducir activación) y la proporción presente en estado de no redu-
cido. En general, cuanto más fuertemente reductora es la atmósfe-
ra, tanto más saturado será el color de la luminiscencia para
un determinado contenido de fósforo.

120 El sulfuro de cinc empleado en la fabricación del material
luminiscente según la invención debería ser lo más puro posible
y estar suficientemente exento de impurezas metálicas como hie-
rro, cobalto, níquel, cobre y similares para que dichas impure-
zas no disminuyan la luminiscencia o produzcan una distinta acti-
vación del sulfuro de cinc. El sulfuro de cinc es preparado pre-
feriblemente por precipitación y lavado meticoloso. El fósforo
125 o compuesto o compuestos de fósforo empleados deberían también
ser de un elevado grado de pureza.

130 Pueden emplearse, de desearse así, fundentes como los em-
pleados en la fabricación de los materiales luminiscentes de
sulfuro de cinc conocidos : su uso no es indispensable, pero se
ha comprobado que mejora el brillo de la luminiscencia de los
productos. Los cloruros, y particularmente los de metales de
los grupos de los álcalis y de las tierras alcalinas, son emplea-
dos generalmente como fundentes. Por ejemplo, una mezcla de sul-
furo de cinc con un 10% de su peso de cloruro de magnesio y un
135 3% de su peso de cloruro de sodio constituye un conveniente ma-
terial inicial al cual se añade fósforo según la invención.

140 Se darán ahora algunos ejemplos específicos de procedimien-
tos para la fabricación de materiales luminiscentes según la
invención. En cada uno de los ejemplos siguientes, el color de
luminiscencia indicado es (en ausencia de indicación contraria)

186230



el de la fluorescencia producida por la excitación de una radiación ultravioleta de una longitud de onda de 3650\AA .

Ejemplo I.

145

Se mezclan 50 gramos de sulfuro de cinc precipitado, formando una pasta, con 10 ml. de una solución acuosa al 50% de cloruro de magnesio y 5 ml. de una solución acuosa al 30% de cloruro de sodio, luego se seca la pasta a 160°C . y se muele a polvo fino el material seco.

150

El material así preparado es molido con 0.1 gr. de fosfato hidro-biamónico, y esta mezcla es calentada en un horno durante una hora a 950°C . en una lenta corriente de hidrógeno. Luego se deja enfriar el producto en una atmósfera de hidrógeno y, una vez frío, se depura de fundentes mediante lavado, se seca y se tamiza para obtener un polvo fino susceptible de ser usado para la formación de una capa o pantalla fluorescente.

155

Este polvo revela una fluorescencia amarilla al ser excitado por una radiación ultravioleta de 3650\AA y una fluorescencia esencialmente blanca al ser excitado por rayos catódicos.

Ejemplo II.

160

Se mezclan, formando una pasta, 50 gr. de sulfuro de cinc precipitado con 10 ml. de una solución de cloruro magnésico al 50% y 5 ml. de una solución de cloruro de sodio al 30%, y se seca la pasta a 160°C .

165

Se muele el material, previo secado, con 0.9 gr. de pirofosfato de sodio y se calienta la mezcla en un horno a 950°C . en una lenta corriente de hidrógeno. Se deja enfriar el producto en hidrógeno y, una vez seco, se lava, se seca y se tamiza.

El polvo resultante revela una fluorescencia blanco-amarilla.

Ejemplo III.

170

Se ejecuta el procedimiento como en el Ejemplo II, excepto que se usan 5 gm. de pirofosfato de sodio.

El producto revela una fluorescencia de intenso color amarillo.

Ejemplo IV.

175

El procedimiento es llevado a cabo como se describe en el Ejemplo II, excepto que el pirofosfato de sodio está sustituido por varios otros materiales que contienen fósforo. La Tabla siguiente proporciona algunos ejemplos de tales otros materiales usados, así como el color de fluorescencia del producto.



180	Substancia que sustituye el pirofosfato de sodio.	Peso usado en gramos.	Fluorescencia del material resultante.
	Fósforo rojo	0.12	Amarillo claro.
	Fosfuro de cinc	0.5	Blanco-amarillento.
	Fosfato de cinc	0.3	Amarillo-crema.
185	Fosfato hidro-biamónico	0.5	Amarillo-crema.
	Fosfato hidro-cálcico	0.5	Blanco.

Ejemplo V.

190 Se calienta sulfuro de cinc precipitado en un recipiente cerrado, durante media hora, a 1000° C. Una vez frío, se muele el sulfuro de cinc y se mezcla con un 1% de su peso de fosfuro de cinc, y se calienta en un horno la mezcla, en una atmósfera estática de hidrógeno, a 1100° C. durante media hora, dejándose enfriar a continuación en hidrógeno.

195 Se lava, seca y tamiza el producto, revelando el polvo así obtenido una fluorescencia de color amarillo pálido.

Ejemplo VI.

200 Se calienta una mezcla compuesta de sulfuro de cinc precipitado, 5% en peso de fosfato hidro-biamónico y 1% en peso de hidro-fosfato de cinc en un recipiente cuyo extremo está cerrado con un tapón de lana de vidrio, a 900° C. durante una hora. Se deja enfriar el producto antes de admitir libremente aire en el recipiente, y luego se lava, seca y tamiza.

El polvo así obtenido revela una fluorescencia blanco-azulada.

205 Los ejemplos anteriores ilustran el uso de atmósferas de distinto poder reductor. Así, en los Ejemplos I, II, III y IV, la atmósfera es fuertemente reductora, en el Ejemplo V es de naturaleza moderadamente reductora, mientras que en el Ejemplo VI es sólo débilmente reductora, ya que es producida meramente por la descomposición de fosfato hidro-biamónico durante el calentamiento.

NOTA

Se reivindica como nuevo y de propia invención :

215 1. Un procedimiento para la obtención de materiales luminiscentes, caracterizado por comprender uno de los materiales lumi-



niscentes obtenidos por el mismo sulfuro de cinc activado por fósforo.

220

2. Procedimiento para la obtención de materiales luminiscentes, caracterizado por ser susceptible el material luminiscente obtenido por el mismo de ser excitado por una radiación ultravioleta de una longitud de onda de 3650Å que le confiere una fluorescencia de un color blanco-azulado, blanco, blanco-amarillento o amarillo, estando constituido por cristales que contienen los elementos cinc, azufre y fósforo.

225

3. Procedimiento para la obtención de materiales luminiscentes según las reivindicaciones 1) o 2), caracterizado por el hecho de que la proporción del fósforo en el material luminiscente obtenido no supera el 5% en peso del sulfuro de cinc.

230

4. Procedimiento para la obtención de materiales luminiscentes según la reivindicación 3), caracterizado por el hecho de que la proporción de fósforo está comprendida entre 0.02% y 3% en peso del peso del sulfuro de cinc.

235

5. Procedimiento para la obtención de materiales luminiscentes, caracterizado por comprender el calentamiento, en una atmósfera reductora, de un material o mezcla que contiene cinc, azufre y fósforo y que consiste en uno o más de dichos elementos y/o uno o más compuestos de los mismos.

240

6. Procedimiento para la obtención de materiales luminiscentes según la reivindicación 5), caracterizado por el hecho de que el peso del fósforo presente en dicho material o mezcla no supera el 5% del peso total del cinc y azufre presentes.

245

7. Procedimiento para la obtención de materiales luminiscentes según las reivindicaciones 5) o 6), caracterizado por el hecho de que el cinc y el azufre están presentes en dicho material o mezcla en forma de sulfuro de cinc.

250

8. Procedimiento para la obtención de materiales luminiscentes según la reivindicación 7), caracterizado por comprender el calentamiento, en una atmósfera reductora, de una íntima mezcla de sulfuro de cinc en estado de fina subdivisión y de fósforo rojo en estado de fina subdivisión, o uno o más compuestos de fósforo en estado de fina subdivisión.

255

9. Procedimiento para la obtención de materiales luminiscentes según la reivindicación 8), caracterizado por el hecho de calentarse el sulfuro de cinc con fósforo de cinc.

10. Procedimiento para la obtención de materiales luminiscentes según la reivindicación 8), caracterizado por el hecho de que

186230

186230



el sulfuro de cinc es calentado con uno o más fosfatos.

11. Procedimiento para la obtención de materiales luminiscentes según cualquiera de las reivindicaciones 5) a 10), caracterizado por el hecho de que la mencionada atmósfera reductora está constituida por - o comprende - hidrógeno.

12. Procedimiento para la obtención de materiales luminiscentes según cualquiera de las reivindicaciones 5) a 11), caracterizado por el hecho de que la temperatura de calentamiento está comprendida entre 900° C. y 1100° C.

13. Procedimiento para la obtención de materiales luminiscentes según cualquiera de las reivindicaciones 5) a 12), caracterizado por el hecho de que el material o mezcla compuesto por uno o más de los elementos cinc, azufre y fósforo y/o uno o más compuestos de dichos elementos es mezclado con un fundente antes de su calentamiento.

14. Procedimiento para la obtención de materiales luminiscentes según la reivindicación 13), caracterizado por el hecho de consistir dicho fundente en un 10% de cloruro de magnesio y un 3% de cloruro de sodio referidos al peso del sulfuro de cinc.

15. Procedimiento para la obtención de materiales luminiscentes, caracterizado por la combinación de un material luminiscente según las anteriores reivindicaciones y de medios eléctricos destinados a excitar dicho material y hacerlo luminiscente.

16. Procedimiento para la obtención de materiales luminiscentes, caracterizado por emplearse el material luminiscente obtenido según las anteriores reivindicaciones en una lámpara de descarga eléctrica de forma que sea excitado al atravesar la lámpara una descarga eléctrica.

17. Procedimiento para la obtención de materiales luminiscentes, caracterizado por emplearse el material luminiscente obtenido según las anteriores reivindicaciones en un tubo de rayos catódicos de forma que sea excitado por los rayos catódicos cuando el tubo se encuentra en funcionamiento.

18. Procedimiento para la obtención de materiales luminiscentes.

Tal y como queda descrito en la anterior Memoria descriptiva, que consta de ocho hojas foliadas y mecanografiadas en una sola cara.

Madrid, 9 de diciembre de 1948.

P.A.

por ser festivo el 8.12.48.
EL AGENTE OFICIAL
[Signature]

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL