



1950

- 1 SEP. 1950

191180

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 11 de Enero de 1950, bajo el Nº. 191.180.

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:

" PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN LA OBTENCION  
DE SUSTANCIAS LUMINISCENTES ".-

-----

En válvulas de descarga eléctrica se hace uso frecuentemente de materiales luminiscentes que son de distinta composición según las funciones que deben cumplir. Algunos de los materiales más comunmente empleados son los sulfuros o seleniuros de zinc y cadmio. Como es bien sabido estas substancias, al ser activadas con metales pesados, y como consecuencia de la excitación mediante electrones o rayos ultravioleta, producen luz, cuya posición en el espectro depende de



BR. 1950

191180

los activadores empleados, de la relación entre el zinc, el cadmio, el azufre y el selenio y además de la forma de excitación. El material más comunmente empleado es, por ejemplo, el sulfuro de zinc o el sulfuro de zinc y cadmio o el seleniuro, activado con uno o más de los elementos cobre, plata y oro.

Es práctica corriente emplear un agente fundente que contiene halógeno en la fabricación de los materiales luminescentes anteriormente mencionados. El empleo de cloruros, bromuros o yoduros implica desventajas que se deben al hecho de que los haluros tienen dos funciones, a saber:

- a. Una función cristalizadora.
- b. Una función esencial en la formación de los centros de luminescencia en el reticulado cristalino.

Los fluoruros ocupan una posición excepcional, dado que solamente llenan la función a). Además, se puede mencionar con respecto a a), que esta función generalmente se pone de manifiesto en forma de un descenso de la temperatura a la cual puede ser producido el material.

La desventaja característica inherente al empleo de cloruros, bromuros y yoduros debe atribuirse al hecho de que las cantidades requeridas para las funciones a) y b) son, por lo general, muy diferentes. En consecuencia, si se elige la cantidad óptima para una función, no se obtiene una acción óptima para la otra función.

Una válvula de descarga eléctrica de acuerdo con la invención comprende una substancia luminescente compuesta de



ABR. 1950

1 911 80

por lo menos un elemento de cada uno de los siguientes grupos:

1. Zinc y cadmio
2. Azufre y selenio
3. Cobre, plata y oro
4. Aluminio.

Una válvula de descarga eléctrica de acuerdo con la invención comprende así una substancia luminescente compuesta de por lo menos un elemento del subgrupo de la segunda columna del sistema periódico de los elementos, que posee un número atómico comprendido entre 29 y 49, por lo menos un elemento del subgrupo de la primera columna del sistema periódico de elementos, por lo menos un elemento del grupo principal de la sexta columna del sistema periódico de elementos, que poseen un número atómico comprendido entre 15 y 35, y aluminio.

La cantidad de aluminio está comprendida entre preferentemente  $10^{-5}$  y 30 átomos por cada 100 átomos de zinc y cadmio sumados.

Los demás elementos del material luminescente existen en cantidades tales como las empleadas hasta el presente para los seleniuros o sulfo-seleniuros de zinc y/o cadmio activados.

Durante las experiencias que han conducido a la invención, se ha encontrado que el aluminio puede asumir la función b) del halógeno. En consecuencia, en la producción de una substancia luminescente para una válvula de descarga eléctrica de acuerdo con la invención, existe plena libertad para elegir la cantidad de haluro para la función a).

Otra ventaja ofrecida por la invención consiste en



ABR. 1950

1 911 80

que el haluro puede ser omitido en ciertos casos, dado que las substancias empleadas en una válvula de descarga de acuerdo con la invención pueden ser calentadas a una temperatura elevada a fin de alcanzar el estado de cristalización deseado.

5 Esto es frecuentemente imposible en compuestos en los cuales el halógeno cumple la función b), dado que un haluro se evapora fácilmente a tales temperaturas elevadas. El halógeno interfiere además si la válvula de descarga en la cual es empleada la substancia luminescente contiene partes sensibles a cantidades pequeñas de halógeno.

10 En la preparación de substancias luminescentes los agentes de cristalización empleados pueden ser los fluoruros de aluminio, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, zinc o cadmio.

15 Algunos materiales luminescentes aptos para el empleo en una válvula de descarga de acuerdo con la invención son los siguientes:

1. Sulfuro de zinc con plata y aluminio, que presenta una fluorescencia azul con un máximo que corresponde aproximadamente a los 4.400 Å;
2. Sulfuro de zinc y cadmio con oro y aluminio, que presenta una fluorescencia que va del verde-amarillo al rojo oscuro en función del contenido de cadmio;
- 25 3. Sulfuro de zinc con cobre y aluminio, que presenta fluorescencia que va del verde al azul en función del contenido de cobre, con un máxi-



ABR. 1950

191180

mo para los 5300 Å y para los 4.500 Å.

La luminescencia de las tres sustancias mencionadas se obtiene por excitación ya sea mediante electrones, rayos X o rayos ultravioleta.

A fin de que la invención pueda ser llevada a la práctica con facilidad, se darán a continuación algunos ejemplos de preparación de diferentes sustancias luminescentes.

#### Ejemplo I

100 g. de ZnS son humedecidos con 100 c.c. de una solución acuosa de  $\text{AgNO}_3$  que contiene  $10^{-3}$  átomo-gramo de plata por litro y con 30 cc de una solución de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  que contiene  $10^{-2}$  átomo-gramo de Al por litro. Después de la evaporación hasta la sequedad, la masa es mezclada vigorosamente y calentada subsiguientemente en un horno de cuarzo a  $1200^\circ \text{C}$  durante una hora en una atmósfera de  $\text{SH}_2$ . El producto así obtenido presenta fluorescencia azul.

#### Ejemplo II

Una mezcla consistente de 80 g. de ZnS y 20 g. de CdS es humedecida con 100 cc de una solución acuosa de  $\text{AuCl}_3$  que contiene  $10^{-3}$  átomo-gramo de oro por litro; después de la evaporación hasta la sequedad de la mezcla de reacción, se agrega a esta 20 g. de  $\text{AlF}_3$  y se mezcla todo vigorosamente. Luego la masa así obtenida es calentada en un horno de cuarzo a  $1100^\circ \text{C}$  durante 0,5 horas, en una atmósfera de  $\text{SH}_2$ . El producto presenta una fluorescencia amarillo-anaranjada y fosforescencia.



ABR. 1950

1 911 80

EJEMPLO III

100 g. de ZnS son humedecidos con 100 cc de una solución de  $\text{CuNO}_3$  que contiene  $10^{-3}$  átomo-gramo de cobre por litro y con 50 cc de una solución de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  que contiene  $10^{-2}$  átomo-gramo de aluminio por litro. Después de evaporar hasta la sequedad la mezcla de reacción, se agregan 5 g de  $\text{CaF}_2$ , después de lo cual todo el producto es mezclado vigorosamente y calentado seguidamente en un horno de cuarzo a  $1150^\circ \text{C}$  durante 0,5 horas, en una atmósfera de  $\text{SH}_2$ . El producto así obtenido presenta fluorescencia verde y fosforescencia.

En los tres ejemplos anteriormente citados se hace referencia al calentamiento en atmósfera de  $\text{SH}_2$ . Como alternativa, sin embargo, el calentamiento puede tener lugar en otra atmósfera sulfurante, por ejemplo en nitrógeno cargado con disulfuro de carbono. Como otra alternativa, se puede agregar azufre a la mezcla de sustancias y el calentamiento puede ser realizado en un horno cerrado, si se desea con el empleo de nitrógeno, hidrógeno o sulfuro de hidrógeno como atmósfera protectora, tal como se describe en el ejemplo dado a continuación.

Ejemplo IV

80 g. de ZnS y 20 g. de ZnSe son mezclados y humedecidos con 100 cc de una solución acuosa de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  que contiene  $10^{-3}$  átomo-gramo de plata por litro y con 30 cc de una solución de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  que contiene  $10^{-2}$  átomo-gramo de Al por litro. Después de la evaporación hasta la sequedad, se agregan 2 mg. de azufre en polvo, la masa se mezcla vigorosamente



SEP. 1950

1918080

te y se introduce luego en un horno de cuarzo que posee una pa-  
pa que cierra herméticamente. El aire es expulsado del horno  
de cuarzo mediante la introducción de nitrógeno, el horno es  
cerrado y calentado a 1100° C durante una hora. Cuando se ha-  
5 ce uso de un horno que posee una tapa que no cierra en forma  
particularmente hermética, el proceso de calentamiento debe  
ser efectuado en una atmósfera protectora de nitrógeno, hidró-  
geno o sulfuro de hidrógeno. El producto obtenido posee una  
luminiscencia verde-azul.-

10 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en  
Holanda, el 14 de Enero de 1949, bajo el número 144.408, se  
acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto  
Ley sobre Propiedad Industrial.-

- N O T A -

15 Los puntos de invención propia y nueva que se pre-  
sentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en  
España, son los siguientes:

19.- Perfeccionamientos introducidos en la obtención  
de materiales luminiscentes, caracterizados por el hecho de que  
dicho material luminiscente contiene por lo menos un elemento  
20 de cada uno de los grupos siguientes:

1. Zinc y cadmio
2. Azufre y selenio

- 7 -



P. 1950  
1950

191180

3. Cobre, plata y oro

4. Aluminio

191180

20.- Perfeccionamientos introducidos en la obtención de materiales luminiscentes, caracterizado por el hecho de que dicha substancia comprende por lo menos un elemento del subgrupo de la segunda columna del sistema periódico de elementos, que posee un número atómico comprendido entre 29 y 49, por lo menos un elemento del subgrupo de la primera columna del sistema periódico de elementos, por lo menos un elemento del grupo principal de la sexta columna del sistema periódico de elementos, que posee un número atómico comprendido entre 15 y 35, y aluminio.-

30.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación del punto 10., caracterizados por el hecho de que hay disponibles entre  $10^{-5}$  y 30 átomos de aluminio por cada 100 átomos de zinc y cadmio sumados.-

40.- Perfeccionamientos de acuerdo con lo reivindicado en los puntos 10., 20 o 30., caracterizados por el hecho de que la substancia luminiscente comprende halógeno además de los elementos ya mencionados.-

50.- Perfeccionamientos introducidos en la obtención de materiales luminiscentes aptos para ser empleados en una válvula de descarga eléctrica, de acuerdo con cualquiera de los puntos que anteceden, caracterizados por el hecho de que el agente de cristalización empleado está compuesto por fluoruros de por lo menos uno de los elementos aluminio, berilio, magnesio, estroncio, bario, zinc y cadmio.-



SEP. 1950

191180

69.- Perfeccionamientos introducidos en la obtención de sustancias luminiscentes.-

Tal y como se he descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.-

5 Esta Memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.-

Madrid,

P. SEP. 1950

Alberto de Elizaburu

Por Poder

*Elizaburu*