



194057

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

194057

11 NOV. 1950

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 26 Julio 1950 con el número 194.057

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de N.V. PHILIPS' GLOSI MANPENFABRIEKEN, entidad holandesa, establecida en Emmesingel, 29, Eindhoven, Holanda, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE SUS-
"TANCIAS LUMINISCENTES".

La presente invención se refiere a un material



1950

19 4 0 5 7

que produce una luminiscencia roja. Además, la invención se refiere a un método para producir un material de este tipo y a válvulas de descarga eléctrica previstas con tal material.

5 Tal como es sabido, los materiales luminiscentes son empleados hoy en día para una gran variedad de fines. Son de gran importancia en lámparas eléctricas de descarga gaseosa, en válvulas de rayos catódicos para televisión, en oscilógrafos o para fines de radar, para ser empleados en pinturas luminiscentes y para recubrir
10 objetos que deban ser visibles en la oscuridad, por ejemplo parillas de aparatos de radio e indicadores de instrumentos de medición.

El color de la luz emitida por los materiales luminiscentes puede variar del azul profundo al rojo oscuro. Para casi todo color hay disponibles una cantidad de materiales entre los cuales se puede efectuar una elección, y que ofrecen diferentes condiciones con respecto a la estabilidad, dependencia de la temperatura y así seguido. Sin embargo, la elección de materiales
15 luminiscentes que producen una luminiscencia roja al ser irradiados con rayos ultravioleta o con electrones se hallaba muy limitada, de modo que se trató de ampliar su número.

20 El empleo de germanato de magnesio activado con manganeso es conocido. Este material produce una luminiscencia roja al ser excitado por rayos ultravioletes de longitudes de onda muy distintas, por ejemplo las li-



19 4 0 5 7

neas de mercurio correspondientes a longitudes de onda
de 2537 Å y 3650 Å. Se ha establecido que debería
existir un exceso de óxido de magnesio sobre el óxido
de germanio con respecto a la relación normal, para ob-
tener una eficiencia elevada.

5

Un material de acuerdo con la invención, que
produce luminiscencia roja, es un producto de reacción
activado por manganeso y contiene magnesio, arsénico y
oxígeno y en el cual la relación molecular gramo entre
el óxido de magnesio (MgO) y el pentóxido de arsénico
(As₂O₅) excede de 3:1.

10

Un material que produce luminiscencia roja,
de acuerdo con la invención, presenta la gran ventaja
con respecto al germanato de magnesio conocido, de que
no contiene elementos de los cuales se puede obtener solo
cantidades reducidas y que sean en consecuencia muy cos-
tosos. Para los usos prácticos en gran escala el em-
pleo de germanato está prácticamente excluido en vista
al costo muy elevado del germanio.

15

El material de acuerdo con la invención es
excitado mediante rayos ultravioleta de longitudes de
onda muy distintas, como ser las líneas de mercurio de
2537 Å y de 3650 Å, excediendo la eficacia de conver-
sión a la de los germanatos de magnesio conocidos.

20

El color rojo de la luz emitida es substancialmente el
mismo que el de la luz emitida por los mencionados ger-
manatos.

25

El material de luminiscencia roja de acuerdo



19 4 0 5 7

5 con la invención contiene un exceso de óxido de magnesio con respecto al óxido de arsénico, comparado con la relación de estos óxidos que se encuentra en el orto-arseniato de magnesio. Se ha encontrado que este exceso puede ser muy considerable, pero preferentemente la relación molar está comprendida entre 8:1 y 10:1. Resultados particularmente buenos se obtienen con una relación molar de 9:1.

10 Se ha encontrado que el orto-arseniato de magnesio no produce luminiscencia roja bajo la acción de rayos ultravioleta.

15 Es conocido que el óxido de magnesio activado por manganeso da una luminiscencia roja bajo la acción de los rayos catódicos. Sin embargo, este material no puede ser llevado a la luminiscencia por acción de rayos ultravioleta.

20 El mecanismo que rige la luminiscencia del material de luminiscencia roja de acuerdo con la invención no es del todo claro. Es posible emplear un exceso considerable de óxido de magnesio aunque, tal como se estableció anteriormente, es sabido que el óxido de magnesio puro no produce luminiscencia bajo la acción de rayos ultravioleta. Sin embargo, es evidente que el arsénico desempeña un papel importante. No es imposible que el material sea formado a partir de una fase del óxido de magnesio en la cual el arsénico y el manganeso están disueltos.

25 El hecho de que el material produce luminis-



1950

19 4 0 5 7

5
cencia con cantidades ampliamente diferentes de óxido de magnesio con relación al óxido de arsénico es muy ventajoso, dado que esto permite una gran libertad en su producción y no es necesario ajustarse a límites muy estrictos.

10 El nuevo material de luminiscencia roja presenta varias otras ventajas. Es químicamente muy estable, de modo que puede ser empleado también a temperaturas más elevadas, y la dependencia de la temperatura, de la luminiscencia, es muy ventajosa, es decir que se emite una cantidad de luz grande aun a temperaturas altas, en contraposición a la mayoría de los materiales luminiscentes, cuya salida luminosa disminuye por lo general en forma considerable con un aumento de la temperatura. Por ejemplo, el compuesto con una relación de 9:1 produce 15
aun a 100°C el 100% y buenos 90% de la salida luminosa a 150°C, medidas a temperatura ambiente. Una ventaja especial en su alta eficiencia de cuantos. Otra ventaja, mencionada anteriormente, es el hecho de que el espectro de excitación es muy amplio. En efecto, la excitación puede producirse por radiación electromagnética, cuya longitud de onda se extiende hasta muy dentro del azul en el espectro visible. La excitación bajo la acción de rayos catódicos también es posible.

20
25 Las ventajas anteriormente mencionadas hacen que el material de acuerdo con la invención sea muy adecuado para una gran variedad de fines. En primer término, por ejemplo, en válvulas de descarga de vapor de



194057

3
mercurio a baja presión, en las cuales la radiación más importante se produce a una longitud de onda de 2537 Å.

5
No menos importante es su empleo en válvulas de descarga de vapor de mercurio a alta presión, en las cuales la radiación es emitida sobre un espectro muy amplio, con un máximo que entre otros esta a 3537 Å, 3650 Å y 4538 Å. Por estos rayos el material es excitado en forma satisfactoria y produce una luminiscencia rojo oscura. La eficiencia cuántica de esta conversión es
10 muy elevada y puede exceder del 70%. El empleo del material de acuerdo con la invención permite que la lámpara de descarga de vapor de mercurio a alta presión sea empleada asimismo donde impere una reproducción de color satisfactoria, es decir, donde tal reproducción sea ne-
15 cesaria.

Se han hecho intentos para mejorar la luz de la lámpara de descarga de vapor de mercurio a alta presión, que es de por sí intensamente azul, mediante el empleo de materiales luminiscentes que hagan satisfactoria a la reproducción del color. Naturalmente se
20 ha intentado convertir parte de los rayos ultravioleta de la lámpara en luz roja. Sin embargo, todos los materiales de luminiscencia roja disponibles hasta el presente padecen de una o más desventajas. Varios
25 de ellos producen una luminiscencia suficientemente roja, pero son químicamente muy inestables a altas temperaturas. Otros materiales tienen una dependencia de la temperatura muy pobre. Además, son materiales que pro-



V. 1950

19 4 0 5 7

ducan luminiscencia roja y que son aptos en este sentido, pero la intensidad de su luminiscencia roja es demasiado baja y es la alta intensidad de la luminiscencia roja lo que es deseable para compensar la intensa radiación azul. Dado que en lámparas de descarga de vapor de mercurio a alta presión de tamaño corriente la pared que lleva el material luminiscente alcanza una temperatura comparativamente elevada, es de vital importancia que el material luminiscente fuese químicamente estable a esta temperatura más elevada. Además, naturalmente, es necesario una dependencia satisfactoria con respecto a la temperatura.

El material de luminiscencia roja de acuerdo con la invención llena todos los requisitos mencionados. Tiene una alta eficiencia de conversión, una dependencia satisfactoria con respecto a la temperatura y una alta estabilidad química. Además, es muy importante que una parte considerable de la radiación intensamente azul, que posee una longitud de onda de 4358 \AA , es convertida en luminiscencia roja.

Además, el material luminiscente de acuerdo con la invención puede ser empleado en tubos para letreros luminosos y para otros fines de propaganda, siendo instalada por ejemplo una pantalla que contiene a este material en una vidriera y siendo llevada a la luminiscencia por medio de una fuente de rayos ultravioleta. En una forma similar puede ser empleado para decorados en teatros. Hasta el presente solo se disponía de

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



19 4057

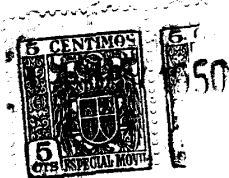
unos pocos materiales de luminiscencia roja, cuya intensidad luminosa era comparable con la intensidad fácilmente obtenible con respecto a otros colores, por ejemplo verde. Con el uso conjunto de varios colores, el color rojo resultaba insignificante con respecto al verde. Con el empleo de la invención, la relación entre la intensidad de la luz roja y de la luz verde es mucho más adecuada.

Dado que la excitación puede producirse como alternativa bajo la acción de rayos catódicos, el material puede ser empleado asimismo para televisión, más particularmente para la televisión en colores.

El contenido de manganeso en un material de acuerdo con la invención puede variar dentro de límites muy amplios. Puede ser elegido entre 0.001 y 5 átomos por ciento con respecto a la cantidad de óxido de magnesio. Preferentemente es elegido entre 0,05 y 0,6 átomos por ciento, dado que en este caso la eficiencia luminosa máxima es alcanzada.

El color de la luz emitida prácticamente no es afectado por la cantidad de manganeso. La radiación de la componente roja tiene invariablemente un máximo entre 6300 Å y 6700 Å.

El material luminiscente rojo de acuerdo con la invención puede ser producido en formas muy distintas, siendo solamente esencial el quemar el material en una atmósfera oxidante. Esto posiblemente esté relacionado con el estado de oxidación en el cual debe hallar-



19 4 0 5 7

se en manganeso dentro del material.

De acuerdo con un método que asimismo se encuentra encuadrado dentro de la invención, se produce por calentamiento una mezcla de compuestos que contienen magnesio, de compuestos conteniendo arsénico y de compuestos que contienen manganeso un material de luminescencia roja que contiene manganeso, que es calentado a una temperatura de más de 500°C en una atmósfera oxidante. Para los distintos compuestos se puede hacer uso de los óxidos de magnesio, arsénico y manganeso o de compuestos a partir de los cuales estos óxidos pueden ser obtenidos por calentamiento.

De acuerdo con otro método, se puede hacer uso de un compuesto que contiene magnesio y arsénico, que es calentado, después de agregar un compuesto que contiene manganeso, a una temperatura por encima de los 500°C en una atmósfera oxidante. Un compuesto de este tipo es, por ejemplo, el arsénico de magnesio ($Mg_3(AsO_3)_2$).

Resulta particularmente bueno si se obtienen cuando se emplea para la producción de arseniatos de acuerdo con la invención compuestos que contienen flúor, por ejemplo fluoruro de magnesio, como fundente. Al analizar los compuestos así producidos, se ha encontrado que el producto final contiene parte del flúor contenido en el fundente. El empleo de fundentes produce un mejor estado de cristalización y una temperatura de fabricación más baja.

En todos los métodos la relación de los dife-



19 4 0 5 7

rentes componentes es elegida naturalmente en tal forma que se satisfagan en el producto final la condición de que la relación entre el óxido de magnesio y el óxido de arsénico exceda de 3:1.

5 Una pantalla luminiscente que contiene un material de acuerdo con la invención puede, además de componente de luminiscencia roja, contener otros materiales luminiscentes. Estos materiales pueden emitir luz en la misma o en otras partes del espectro.

10 A fin de que la invención pueda ser comprendida más claramente y fácilmente llevada a la práctica, la misma será explicada ahora más detalladamente dando una cantidad de ejemplos sobre métodos de fabricación.

15 En todos los métodos se emplean materias primas muy pures, tal como es común en la fabricación de materiales luminiscentes. Además, se provee la división de los materiales en un grado suficiente de finura a fin de asegurar una reactividad satisfactoria.

Ejemplo I.

20 Una mezcla de

365 g de MgO

230 g de As_2O_5

2,3 g de $MnCO_3$

25 en 1,5 litros de agua se molida en un molino de bolas. La suspensión obtenida es evaporada seguidamente hasta la sequedad y el material seco es calentado durante una hora a una temperatura de aproximadamente 600°C en aire



1950

194057

u oxígeno. Después de esto es calentado nuevamente a 1100°C durante 16 horas, igualmente en aire o en oxígeno.

Ejemplo II.

5

Una mezcla de:

365 g de MgO

230 g de As_2O_5

35 g de NH_4F

2,3 g de MnCO_3

10

es molido mientras se agregan 1,5 litros de agua destilada, en un molino de bolas. La suspensión obtenida es evaporada hasta la sequedad y precalentada en aire durante una hora a una temperatura de aproximadamente 600°C , seguido por otro calentamiento de tres horas a una temperatura de 1100°C igualmente en aire.

15

Ejemplo III.

Una mezcla de:

365 g de MgO

200 g de As_2O_3

2,3 g de MnCO_3

20

es molido en un molino de bolas mientras se agregue agua. La suspensión obtenida es evaporada hasta la sequedad y la substancia seca es calentada a una temperatura de 600°C durante diez horas en aire, seguido por un calentamiento durante 16 horas en aire o en atmósfera de oxígeno a aproximadamente 1100°C .

25



194057

Ejemplo IV.

200 g de As_2O_3 son mezclados con agua y se
agrega 0,5 litro de O_2H_2 al 30% a la suspensión que es
calentada hasta su punto de ebullición y calentada has-
ta que haya sido disuelto todo el óxido de arsénico.
Después de enfriar, la suspensión es filtrada y el fil-
trado es introducido en una cápsula de evaporación.
Mientras se revuelve, se agregan por partes 365 g de
MgO y 2,3 g de $MnCO_3$. La substancia es evaporada has-
ta la sequedad y el material seco es precalentado duran-
te tres horas en aire a una temperatura de unos $600^{\circ}C$,
después de los cuales es calentada durante 16 horas en
aire o, en oxígeno a una temperatura de $1100^{\circ}C$.

Si se requiere, los materiales obtenidos des-
pués del calentamiento, tal como se estableció en los
ejemplos, son molidos y tamizados y están entonces lis-
tos para ser usados.

Esta solicitud que corresponde a la presenta-
da en Holanda, el 6 de Abril de 1950, bajo el número
152.821, se recoge a los beneficios del artículo 51 del
vigente Estatuto de Propiedad Industrial.



19 4 0 5 7

1 1950

- N O T A -

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 1º. - Mejoras introducidas en la preparación de materiales que producen luminiscencia roja, caracterizadas por el hecho de que consisten de un producto de reacción calentado que contiene magnesio, arsénico y oxígeno, activado con manganeso, en el cual la relación
10 molecular entre el óxido de magnesio (MgO) y el pentóxido de arsénico (As_2O_5) excede de 3:1.

2º. - Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que la relación molecular entre el óxido de magnesio y el óxido de arsénico se encuentra entre los límites de 8:1 y 10:1.
15

3º. - Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que la relación molecular entre el óxido de magnesio y el óxido de arsénico es de 9:1.

20 4º. - Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizadas por el hecho de que el contenido de manganeso se encuentra comprendido entre



19 4 0 5 7

NOV. 1950

0,001 a 5 átomo por ciento con respecto a la cantidad de óxido de magnesio.

5 5º. - Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, 2, 3 ó 4, caracterizadas por el hecho de que el contenido de manganeso se eleva a 0,05 a 0,6 átomo por ciento con relación a la cantidad de óxido de magnesio.

10 6º. - Mejoras introducidas en la producción de materiales de luminiscencia roja de acuerdo con la reivindicación 1, 2, 3, 4 ó 5, caracterizadas por el hecho de que una mezcla de compuestos conteniendo magnesio, compuestos que contienen arsénico y compuestos que contienen manganeso, a partir de la cual se obtiene por calentamiento el compuesto de luminiscencia roja, es calentado a una temperatura por encima de los 500°C en una atmósfera oxidante.

15 7º. - Mejoras de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizadas por el empleo de una mezcla de los óxidos de magnesio, arsénico o manganeso o de compuestos a partir de los cuales estos óxidos pueden ser producidos por calentamiento.

20 8º. - Mejoras según se reivindican en las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 ó 5 caracterizadas por el hecho de que un compuesto que contiene magnesio y arsénico es calentado, mientras se agrega un compuesto que contiene manganeso, a una temperatura por encima de los 500°C en una atmósfera oxidante.

25 9º. - Mejoras de acuerdo con la reivindicación

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**



19 4 0 5 7

ciones 5, 6, 7 ó 8, caracterizadas por el hecho de que para la fabricación del material luminiscente se hace uso de un compuesto adecuado que contenga flúor, por ejemplo fluoruro de magnesio, como fundente.

5 10ª. - Mejoras introducidas en la preparación de sustancias luminiscentes.

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

10 Esta Memoria consta de quince hojas escritas por una sola cara.

Madrid,

11 NOV 1950

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder