

201258



201258

-4 ENE. 1952

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

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

" MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION
DE PANTALLAS LUMINISCENTES ".-

El invento se refiere a una pantalla luminiscente, que contiene fosfatos activados con cerio y manganeso. Asimismo se refiere el invento a tubos de descarga eléctricas con una de tales pantallas.-

5

Han sido ya descritas materias luminiscentes que

201258



corresponden a la fórmula $(Ca + Sr)_3 (PO_4)_2 : Ce + Mn$. Estas materias, al ser excitadas mediante radiación, con una longitud de onda menor de 3500 Å, producen una luminiscencia roja. Se ha demostrado que tales materias son también luminescentes a altas temperaturas; son, por lo tanto, apropiadas para aplicaciones en las que estén expuestas a tales temperaturas altas. Como una de las aplicaciones más importantes, puede citarse su empleo en las lámparas de descarga de vapor de mercurio a alta presión.-

10 Las prescritas materias, no obstante, ofrecen algunos inconvenientes. Como uno de los mayores, mencionaremos su fácil oxidabilidad, con la consiguiente disminución en el rendimiento luminico. Existe además el inconveniente, de que la composición tiene que corresponder exactamente a la fórmula precitada, pues en caso contrario se producen
15 juntamente dos o más fases, es decir, la fase deseada y fases no luminescentes o luminescentes de otra manera. Durante la elaboración hay que atenerse, por lo tanto, muy exactamente a las prescripciones referentes a las relaciones de peso, con objeto de obtener exclusivamente el ortofosfato.-
20

Al emplear la materia luminescente en una pantalla, de acuerdo con el invento, se eliminan esencialmente los citados inconvenientes.-

25 Una pantalla según el invento, contiene un producto de reacción cristalizado activado por cerio y manganeso, producido por calentamiento, que contiene aluminio, oxígeno y fósforo, y por lo menos uno de los elementos del grupo del

201258



calcio y del estroncio, elementos que deben estar presentes en tales proporciones, que la materia

a): tenga homogéneamente la misma estructura que el β -ortofosfato de calcio,

5

b): sea representable simbólicamente por un punto dentro de una zona cuadrada de cristales mixtos ABCD en el sistema ternario (CaO + SrO) - P₂O₅ - Al₂O₃, limitada por las líneas AB, BC, CD y DA, siendo las relaciones molares de los óxidos (CaO + SrO), P₂O₅ y Al₂O₃ en los vértices A, B, C y D:

10

A. 3 : 1 : 0

B. 40 : 13 : 7

C. 86 : 36 : 21

D. 96 : 42 : 10

15

Bajo la fase β del ortofosfato de calcio debe entenderse aquí la modificación a temperatura baja.-

20

Las precipitadas materias nuevas muestran al ser excitadas por rayos con una longitud de onda de 2537 Å, junto a una débil banda de emisión en onda larga ultravioleta o azul oscuro, una banda de emisión fuerte en la zona roja del espectro, que para la vista prepondera frente a la banda azul.

25

Esta emisión corresponde, por lo tanto, aproximadamente a la de las materias conocidas sin óxido de aluminio. Pero como la estabilidad química, según se ha mencionado ya, es mayor que la de los fosfatos conocidos, son más apropiadas, entre otras cosas, para su empleo en lámparas de descarga de vapor de mercurio a alta presión.-

Debido a la adición del óxido de aluminio, la banda

201258



de emisión roja tiene un máximo en una longitud de onda algo más corta que la banda de emisión roja de las materias conocidas sin óxido de aluminio, con lo cual el valor en lúmenes es mayor.-

5 La emisión máxima de una materia que contenga exclusivamente calcio, se encuentra aproximadamente a 6450 Å. Tanto las materias que contienen calcio, como las que contienen estroncio, poseen una emisión roja máxima entre 6450 y 6130 Å.-

10 La cantidad total de manganeso y de cerio presente, influye en pequeña escala sobre el color de la radiación emitida. Tampoco la relación entre las cantidades de manganeso y cerio tienen importancia. Se obtiene un rendimiento excelente con cantidades iguales de cerio y manganeso, preferentemente entre 2 y 4 moles %.-

15 En la primera reivindicación de la memoria de la patente británica 512.154, se resume un gran número de materias luminiscentes bajo una expresión, la cual enuncia que la materia luminiscente se compone de una matriz M - P, en donde M es uno de los metales litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, berilio, magnesio, cinc, cadmio, calcio, estroncio, bario, aluminio o lantano, o bien una mezcla de dos o más de estos metales, mientras que P es un grupo borato, un grupo fosfato o una mezcla de ambos. Estas materias se activan mediante por lo menos 3% de una materia de la composición A - P, 20 en donde A representa uno de los metales, plata, talio, estaño, plomo, cerio o antimonio, o bien una mezcla de dos o más 25

201258



de estos metales. Del grupo en extremo extenso de materias que comprende este enunciado, unicamente se describen con precisión en la Memoria de la Patente, un pequeño número. Sí es verdad que se menciona, que se obtienen efectos especiales mediante el empleo de manganeso como segundo activador. Entre las materias con dos activadores, se menciona, entre otras, el fosfato de calcio con cerio y manganeso, del cual se dice, que al ser excitado por la radiación de una lámpara de vapor de mercurio, produce una luminiscencia roja. En la descripción de la Memoria de la Patente británica 512.154 no se dice absolutamente nada sobre materias que contienen más de un metal del grupo M. Esta Memoria de Patente no dice, por lo tanto, nada en absoluto con respecto a las propiedades de los fosfatos que junto a calcio, contienen también estroncio y aluminio. Tampoco se dan reglas, de las cuales se pudieran derivar estas propiedades según las diversas composiciones. Es por lo tanto muy sorprendente, que haya en el sistema ternario (CaO + SrO) - P₂O₅ - Al₂O₃ una zona, en la que exista una fase homogénea. Igualmente no era de esperar, que la emisión de materias dentro de esta zona de cristales mixtos, mostrara aproximadamente las mismas bandas que una materia sin aluminio. También con respecto a la estabilidad química, no dice nada esta Memoria de Patente británica.-

Con objeto de dar una idea clara de la zona de cristales mixtos, se ha representado ésta en la figura 1 del dibujo con el cuadrilátero ABCD en el sistema ternario (CaO + SrO) - P₂O₅ - Al₂O₃.-

201258-4E



La figura 2 muestra dos curvas de emisión de la materia descritas en los ejemplos siguientes, excitadas con una longitud de onda de 2537 Å.

Como las materias de los dos ejemplos siguientes pueden ser elaboradas de forma absolutamente parecida, se citan por lo pronto las materias primas para su elaboración, describiéndose a continuación el procedimiento, con ayuda del cual se preparan a partir de estas materias primas las materias luminiscentes.

E J E M P L O S

- a) 97.09 g Ca CO₃
105.04 g Al (NO₃)₃ 9 H₂O
108.37 g (NH₄)₂ HPO₄
22.02 g Ce₂(CO₃)₃ 5H₂O
3.45 g Mn CO₃
- b) 48.58 g Ca CO₃
71,52 g Sr CO₃
105.01 g Al(NO₃)₃ 9 H₂O
108.37 g (NH₄)₂ HPO₄
3.45 g Mn CO₃
22.02 g Ce₂ (CO₃)₃ 5 H₂O

Las materias primas precipitadas bajo a), respectivamente bajo b), se introducen en un vaso de precipitación, donde se mezclan con agua para formar una masa fácilmente removible, y se agitan fuertemente. La suspensión así obtenida, se evapora a sequedad, hasta que la masa seca no huela ya a amoníaco. La materia seca se muele a continuación y se ca-

201258



E. 1952

5 luenta al aire durante una hora aproximadamente, a una temperatura de 500 a 600° C. El producto así obtenido, se vuelve a moler y se calienta nuevamente a una temperatura de unos 1200° C en una mezcla de hidrógeno y de nitrógeno gaseoso la cual se humedece p.e., haciéndola pasar por un frasco lavador con agua.-

Las curvas de emisión de las materias según los ejemplos, se han designado en la figura 2 con los números 1 y 2, que corresponden a los ejemplos a) y b) respectivamente.-

10 En lo anteriormente expuesto, se ha hablado de la excitación con 2537 Å; ello, empero, no quiere decir, que las materias sean exclusivamente excitables de esta forma. También con rayos de otras longitudes de onda de la parte ultravioleta des espectro presentan una emisión. Asimismo es posible la
15 excitación mediante electrones u otras partículas corpusculares; pueden, por lo tanto, ser empleadas en tubos de descarga eléctricos con una pantalla luminiscente, en los cuales se genere una radiación, o que contengan una fuente de electrones o de cualesquiera otras partículas corpusculares.-

20 En caso de desearse así, las materias pueden estar mezcladas en una pantalla luminiscente, de acuerdo con el invento, con otras materias luminiscentes, que o bien muestren idéntica, o bien otra emisión.-

25 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda con fecha 6 de Enero de 1.951, bajo el número 158.388, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatutto-Ley sobre Propiedad Industrial.-

201258



4 JUL 1952

201258

- N O T A -

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

5 1º.- Mejoras introducidas en la fabricación de pantallas luminiscentes con una materia luminiscente compuesta de un producto de reacción cristalizado y activado con cerio y mangneso, obtenido por calentamiento, que contiene aluminio, oxígeno y fósforo, y por lo menos uno de los elementos del grupo del calcio y del estroncio, caracterizadas porque estos elementos están presentes en relaciones tales, que la materia

10 a) tenga homogéneamente la misma estructura que el -ortofosfato de calcio, y

15 b) sea representable simbólicamente por un punto dentro de una zona cuadrangular de cristales mixtos ABCD en el sistema ternario $(CaO + SrO) - P_2O_5 - Al_2O_3$, que esté limitada por las líneas AB, BC, CD y DA, siendo las relaciones molares de los óxidos $(CaO + SrO)$, P_2O_5 y Al_2O_3 en los vértices A, B, C y D:

20

A	3	:	1	:	0
B	40	:	13	:	7
C	86	:	36	:	21
D	96	:	42	:	10

201258



1952

2º.- Mejoras según se reivindican en el punto 1º, caracterizadas porque la cantidad de cerio asciende de 2 a 4 moles %.

5 3º.- Mejoras según se reivindican en los puntos 1º ó 2º, caracterizadas porque la cantidad de manganeso asciende de 2 a 4 moles %.

10 4º.- Mejoras según se reivindican en los puntos 1º, 2º ó 3º, caracterizadas porque la cantidad de cerio corresponde a la cantidad de manganeso.

6 5º.- Mejoras introducidas en la fabricación de pantallas luminiscentes:

6 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, ilustrado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

15 Esta memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 4 JUL 1952

P. A.

Alberto de Ezaburo

Por poder

201250

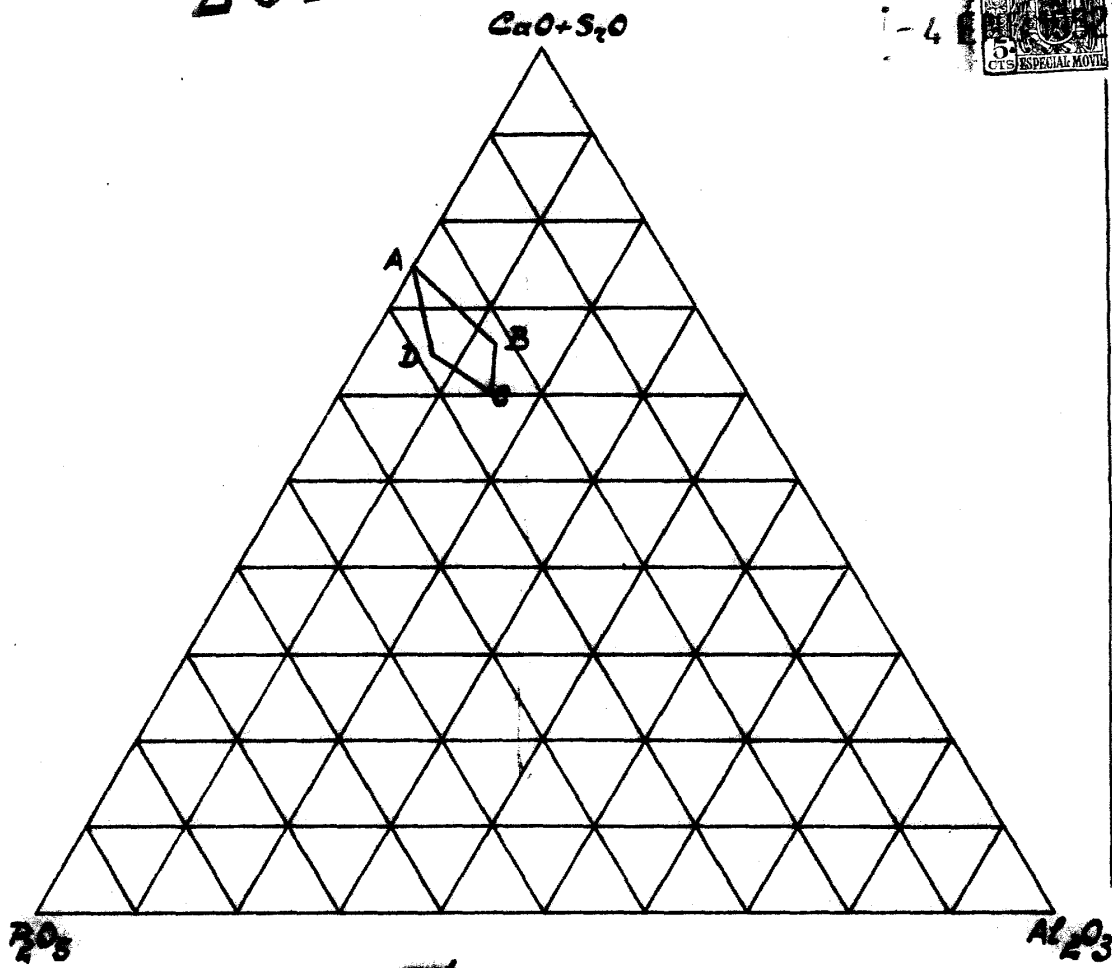
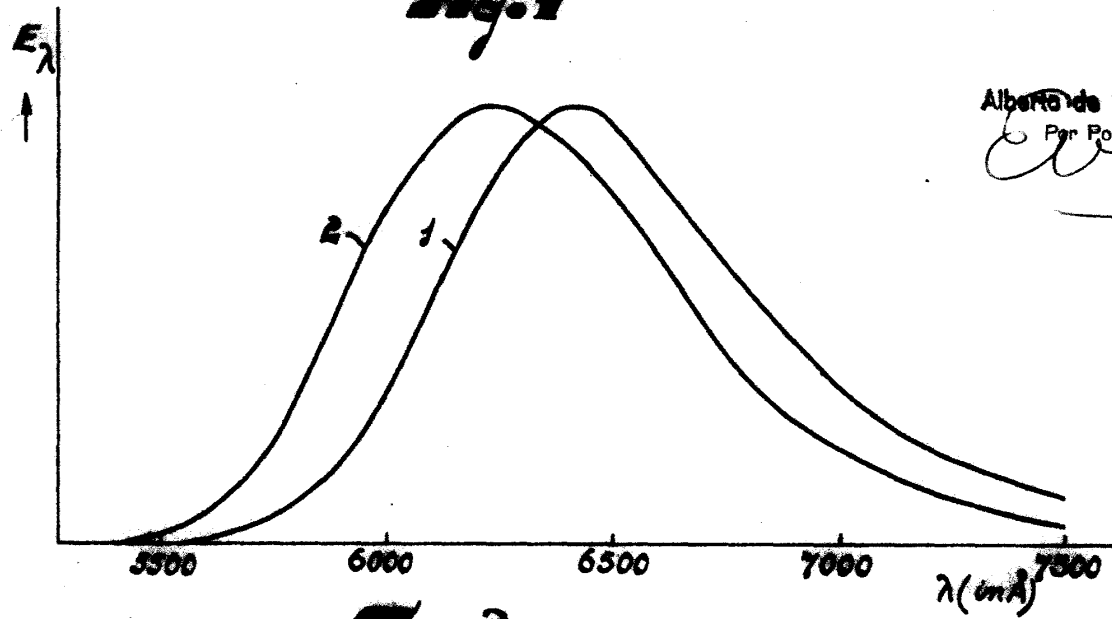


Fig. 1



Alberto de Echebur
Por Poder,
Carl

Fig. 2