

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

P.- 9581.-

WL Case 1995.

201713



52
- 5 FEB. 1952

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION, entidad NORTE-AMERICANA, establecida en East Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COM-
POSICIONES LUMINISCENTES".

Este invento se refiere a fósforos o materiales luminiscentes, y, más particularmente, a fósforos mejorados del tipo de halofosfato de cadmio.

5 Los materiales luminiscentes conocidos como los clorofsfatos de cadmio activados por manganeso se han usado en dispositivos tales como lámparas de descarga en mercurio a baja presión y tubos de rayos catódicos para pro-

201713



ducir luz de color rosa amarillento con una cresta de emisión a unas 5.900 U.A. (unidades Angstrom). En la síntesis de estos materiales, el componente de cloruro ha sido suministrado por cloruro de magnesio o cloruro de cadmio, produciendo el primero los fósforos más eficaces.

De acuerdo con el presente invento, se obtiene un fósforo más eficaz cuando el haluro del mismo está presente como haluro de al menos uno de los elementos cinc, estroncio y bario.

La inclusión de estos elementos aumenta la eficacia y la estabilidad de emisión de halofosfatos activados por manganeso. En particular, la inclusión de haluro de cinc determina un ligero desplazamiento en el máximo del espectro de emisión desde una cresta normal a unas 5.900 U.A. hacia el rojo y ensancha dicho espectro a los dos lados de longitud de onda larga y corta.

La eficacia óptima en un fósforo de halofosfato de cadmio activado por manganeso puede obtenerse empleando, para cada tres moles de fosfato de cadmio, unas 0,6 moles de cloruro de magnesio y 0,4 moles de cloruro de cinc; con 0,2 moles de manganeso, incorporando también de 0,25 a 0,5 moles de exceso de fosfato sobre el requerido para formar el ortofosfato.

Puede usarse el cloruro de estroncio en un fósforo de clorofosfato de cadmio activado por manganeso como fuente del haluro, y de 0,25 a 0,5 moles de exceso de fosfato, mejorando con ello el rendimiento luminiscente.



Los materiales luminiscentes tales como se han definido arriba pueden aplicarse a envoltentes para lámparas fluorescentes como recubrimientos de espesor óptimo y tratarse al calor en un horno de Lehr a temperaturas óptimas.

5

Los fósforos arriba definidos pueden mezclarse con materiales luminiscentes suplementarios a fin de obtener luz blanca de una calidad deseada.

Se describirán a modo de ejemplo diversas realizaciones preferidas del invento, haciéndose también referencia al dibujo anejo, cuya única figura es un gráfico tri-lineal que muestra el efecto sobre el rendimiento de la variación del catión en la porción suministradora del halógeno de $3\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{Sr}, \text{Zn}, \text{Ba}) \text{Cl}_2: 0,2 \text{ Mn}$, cuando la temperatura de calcinación es de 750°C .

15

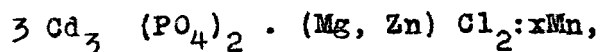
La inclusión de cloruro de cinc en el fósforo, con preferencia conjuntamente con cloruro de magnesio, causa un ligero desplazamiento de la cresta de emisión hacia el rojo, en un máximo de 50 U.A. Ensancha también el espectro de emisión a ambos lados de longitud de onda, larga y corta. El efecto general es un aumento en los lúmenes totales por vatio de una lámpara fluorescente que incorpore tal fósforo mejorado.

20

El grado de mejora depende de la cantidad de cloruro de cinc incorporada. Como método conveniente de representar las proporciones de los constituyentes, puede aplicarse la fórmula siguiente:

25

201713



donde la cantidad total de haluro puede variar desde 0,8 a 1,5 moles y la relación molar del cloruro de cinc al cloruro de magnesio no excede de 2 a 3. Una relación para producir una eficacia óptima es de 3 moles de $3 \text{ Cd}_3 (\text{PO}_4)_2$ a 0,6 moles de Mg Cl_2 y 0,4 moles de Zn Cl_2 con 0,2 moles de Mn Cl_2 . Como el cloruro de magnesio ordinario es un material muy delicuescente y por tanto es difícil de manejar, podemos usar la misma relación molar de un cloruro de magnesio fundido o un producto de oxiclорuro de magnesio fundido, que puede obtenerse y que corresponde esencialmente a la fórmula $\text{Mg}_2 \text{ O Cl}_2$, que es prácticamente no delicuescente y que da aproximadamente los mismos resultados que el MgCl_2 hidratado.

La cantidad de manganeso en la forma puede variar desde 0,01 a dos moles por tres moles de $\text{Cd}_3 (\text{PO}_4)_2$, pero se considera que la cantidad de 0,1 a 0,3 o aproximadamente 0,2 moles es la óptima. El manganeso puede introducirse como fosfato, sulfato, cloruro o como un óxido. El cloruro da mejores resultados que el fosfato y el carbonato da el mínimo rendimiento.

Es muy aconsejable incorporar al menos 0,5 moles de exceso de fosfato sobre el requerido para formar ortofosfato de cadmio para producir un material blanco satisfactorio. Las cantidades menores conducen a una decoloración física y las mayores determinan un ligero desplazamiento de la emisión hacia el rojo, acompañado por una dis-

201713



minución en el brillo fluorescente.

El fósforo puede prepararse por mezclado en seco, mezclado en húmedo o por métodos de precipitación. Por ejemplo, un buen método de mezcla en seco que produce un material muy fluorescente es el de mezclar 231,1 gramos de óxido de cadmio (CdO), 198 gramos de fosfato ácido diámonico ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) 10,9 gramos de cloruro de cinc (ZnCl_2), 24,4 gramos de cloruro de magnesio hidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y 7,91 gramos de cloruro de manganeso hidratado ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) en un aparato mezclador hasta que esté terminada la reacción preliminar en estado seco, seguido por una operación de molienda, tal como en molino de martillos o en molino de bolas durante una o más horas, y finalmente calcinando en bandeja cubierta para impedir volatilización excesiva durante 1,5 a 4 horas a una temperatura de 700 a 980 con un tiempo más corto para una temperatura mayor. El material resultante es blando, blanco, finamente dividido, y está listo para su uso.

Un método de mezcla en húmedo que da resultados satisfactorios es el de usar las mismas proporciones que antes, pero añadiendo suficiente agua destilada o acetona para hacer una pasta espesa y moler en húmedo durante al menos dos horas, con preferencia cuatro horas, evaporar a sequedad, triturar y moler bien en molino de bolas o en molino de martillos, y calcinar como en el método en seco.

Un método de precipitación puede ser disolver 555,3 grs. de nitrato de cadmio hidratado, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;

201713



24,4 grs. de cloruro de magnesio hidratado, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; 10,9 grs. de cloruro de cinc; y 7,92 grs. de cloruro de manganeso hidratado, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$; en 1,5 litros de agua destilada hirviente. Añadir lentamente, con agitación, 198,5 grs. de fosfato ácido diamónico, $(NH_4)_2 \cdot HPO_4$, disueltos en 300 mls. de agua destilada a 70°C. Evaporar a sequedad, moler a polvo fino y calcinar como en el método de mezcla en seco.

En cualquiera de los citados métodos, cualquier sal de cadmio, tal como el carbonato de cadmio, $(CdCO_3)$, oxalato de cadmio (CdC_2O_4) , etc. que se combine en el calentamiento con fosfato ácido diamónico para producir el fosfato de cadmio, puede sustituir al cloruro de cadmio, CdO , o nitrato de cadmio hidratado, $(Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$. El fósforo mejorado del presente invento, cuando se incorpora a un dispositivo, tal como una lámpara de descarga en vapor de mercurio a baja presión, producirá luz con una mayor eficacia y mantendrá un rendimiento más alto durante toda la vida de la lámpara que un material similar que no incluya cloruro de cinc.

Resumiendo los resultados de incluir cloruro de cinc en un fósforo de fosfato de cadmio activado por manganeso, puede decirse que la presencia del cinc sirve para extender el espectro de emisión ligeramente, más predominantemente sobre el lado de longitud de onda más corta, haciendo que la luz se vuelva más amarillenta. En lámparas fluorescentes de 40 vatios, el fósforo mejorado dió 59,1 lúmenes por vatio después de cero horas de uso, y 55,3 lúmenes

201713



1952

por vatio después de 100 horas, comparados con 48,7 a cero horas, y 44,8 horas a 100 horas para el fósforo no mejorado.

Los ejemplos siguientes indican cómo pueden elegirse las proporciones de los ingredientes en la mezcla.

EJEMPLO 1.

Las materias primas pueden consistir en:

	<u>Moles</u>	<u>Gramos (o partes en peso).</u>
10 Oxido de cadmio (CdO)	9	1156
Fosfatos ácidos diamónicos (NH ₄) ₂ (HP ₄)	7,5	990,7
Cloruro de magnesio hidratado (MgCl ₂ ·6H ₂ O)	0,60	122
Cloruro de cinc (ZnCl ₂)	0,40	54,52
Cloruro de manganeso hidratado (MnCl ₂ ·4H ₂ O)	0,20	7,92

15 Los productos químicos empleados son deseablemente de calidad para fósforos y son mezclados en un aparato mezclador durante aproximadamente una hora. Puede substituirse el cloruro de magnesio hidratado por cloruro de magnesio u oxiclорuro de magnesio fundidos en la misma proporción molar. En esta fase, se inicia una reacción, como se pone en evidencia por la liberación de calor y vapores de amoníaco. La mezcla se completa del mejor modo en molino de martillos, o en molino de bolas, durante 1 a 3 horas. Finalmente, el material es calcinado en cubetas de

20 sílice cubiertas durante 1 a 4 horas a temperaturas de 700 a 980°C, con preferencia durante 1 hora a unos 800°C para cargas del tamaño antes indicado. Después de la reacción,

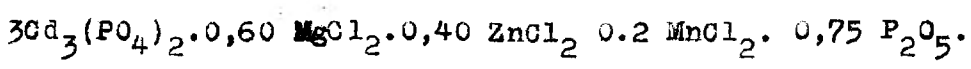
25

LA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



201713

el fósforo tendrá aproximadamente la siguiente composición molar:



EJEMPLO 2.

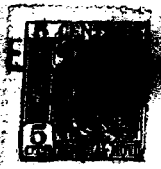
	<u>Moles</u>
5 Carbonato de cadmio (CdCO_3)	9
Fosfato ácido diamónico	7,5
Cloruro de magnesio hidratado	0,6
Cloruro de cinc	0,40
Carbonato de manganeso (MnCO_3)	0,2
10 Cloruro de amonio (NH_4Cl)	0,4

La cantidad de manganeso puede variarse desde 0,01 a 2 moles por 3 moles de fosfato de cadmio, considerándose la óptima como 0,2 moles. Cuando el manganeso se usa como carbonato, debe añadirse cloruro de amonio (o su equivalente) para mantener igual el contenido en haluro. El componente de cadmio puede ser el óxido, el carbonato, o cualquier otro compuesto de esta clase que, al calentarlo, se convierte en el óxido. Las partes en peso pueden obtenerse multiplicando el número de moles por el peso molecular.

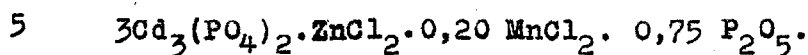
EJEMPLO 3.

	<u>Moles</u>
Oxido de cadmio	9
Fosfato ácido diamónico	7,5
Cloruro de cinc	1
Cloruro de manganeso hidratado	0,2

Reemplazando todo el cloruro de magnesio por una proporción molar igual de cloruro de cinc, se obtiene



un fósforo que tiene una emisión ligeramente mayor de las porciones de amarillo y de rojo del espectro. Esto da una banda de emisión más amplia. El fósforo terminado tendrá una composición molar indicada por la fórmula siguiente:



EJEMPLO 4 (Método en húmedo)

	<u>Moles</u>
Oxido de cadmio	9
Acido fosfórico (H_3PO_4)	7,5
10 Cloruro de magnesio hidratado	0,6
Cloruro de cinc	0,4
Cloruro de manganeso hidratado	0,2

15 Cuando el fósforo se hace por el método en húmedo, el óxido de cadmio se pone en suspensión en agua con un agitador mecánico y se mezcla bien con los cloruros. Se añade luego ácido fosfórico como líquido de peso específico de 1,17, que contiene 87,1% del constituyente, y el conjunto se evapora a sequedad a unos 130°C. El producto se muele en un mortero, y se calienta como en el Ejemplo 1.

20 EJEMPLO 5.

	<u>Gramos (o partes en peso)</u>
Nitrato de cadmio hidratado ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	555,3
Fosfato ácido diamónico	158,4
25 Cloruro de magnesio hidratado	24,4
Cloruro de cinc	10,9
Cloruro de manganeso hidratado	7,92

201713



El nitrato de cadmio se disuelve en 1,5 litros de agua hirviente y se añade lentamente al fosfato amónico disuelto en 1 litro de agua hirviente. El precipitado se lava por decantación, se vuelve a poner en suspensión en 2
5 litros de agua que contienen 39,6 grs. de fosfato ácido diamónico $(NH_4)_2HPO_4$. Los haluros de manganeso, de magnesio y de cinc se disuelven en 200 mls. (c.c.) de agua y se mezclan con el fosfato de cadmio. La suspensión se evapora a sequedad y se calcina como en el Ejemplo 1.

10 Se ha comprobado que puede usarse el cloruro de estroncio satisfactoriamente como fuente de haluro y que permite una gama de colores de emisión de desde de 5.900 U.A. a 6.080 U.A.

15 En la preparación de los nuevos fósforos, se forma una solución sólida de fosfato de cadmio terciario, cloruro de estroncio y manganeso. Es admisible una gama de concentración del cloruro de estroncio de 0,01 moles a 5 moles por 3 moles de fosfato terciario. El manganeso puede estar presente dentro de la gama de 0,001 moles a 2 moles por 3
20 moles de fosfato de cadmio terciario.

Las cantidades óptimas de cloruro de estroncio y de manganeso para producir rendimiento máximo son 2 y 0,2 moles, respectivamente, por 3 moles de fosfato de cadmio terciario. Estas proporciones dan un fósforo de elevado rendimiento con una cresta de emisión a 5.900 U.A. El aumento
25 del cloruro de estroncio a 3 moles y del manganeso a 1 mol (por 3 moles de fosfato de cadmio terciario) produce un des-

201713



plazamiento máximo en la cresta de emisión a 6080 U.A. Las proporciones intermedias de estroncio y manganeso producen crestas de emisión entre 5900 U.A. y 6080 U.A. No se sabe que exista ventaja al exceder de 5 moles de cloruro de estroncio y 2 moles de manganeso, ya que las cantidades mayores reducen el rendimiento de los fósforos resultantes a valores por debajo de los utilizables.

En la fabricación de estos materiales, el cadmio se aporta con preferencia por el óxido o el carbonato, aunque cualquier compuesto de cadmio que reaccione con una fuente de fosfato es admisible. El fosfato se aporta con preferencia como fosfato ácido diamónico, aunque son aceptables otras fuentes tales como el fosfato ácido monoamónico, el pentóxido fosforoso, P_2O_5 , o el ácido fosfórico. El manganeso es aportado con preferencia como cloruro, aunque se han usado con el mismo éxito otros compuestos tales como el óxido, el sulfato, el nitrato, el carbonato y el fosfato. Un exceso de 0,25 a 0.5 moles de fosfato por 3 moles de cadmio es necesario para la máxima eficacia en todos estos fósforos que contienen estroncio.

Los ejemplos que siguen se dan para ilustrar medios para aplicar los fundamentos del invento a la práctica real.

201713



EJEMPLO 6.

	<u>Moles</u>
Oxido de cadmio	9
Fosfato ácido diamónico	7,5
5 Cloruro de estroncio	2
Cloruro de manganeso hidratado	0,2

Las materias primas se mezclan íntimamente por molienda en un molino de bolas o por una operación preliminar de mezcla, seguida por molienda en molino de martillos, y calcinación en un recipiente cubierto durante 1 a 4 horas a 950 a 600°C respectivamente. Un tratamiento térmico conveniente es durante 1,5 horas a 800°C en una bandeja de sílice cubierta. El fósforo resultante tiene un rendimiento de 14% en comparación con $Cd_3(PO_4)_2$. Mn no modificado, y una cresta de emisión a 5900 U.A.

EJEMPLO 7.

	<u>Moles</u>
Carbonato de cadmio	7
Fosfato ácido monoamónico	7,5
20 Carbonato de estroncio ($SrCO_3$)	2
Cloruro de cadmio hidratado ($CdCl_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$)	2
Cloruro de manganeso	0,2

Este ejemplo se da para ilustrar un segundo método de obtener el mismo fósforo que en el Ejemplo 6.

EJEMPLO 8.

Se usan el mismo procedimiento y las mismas pro-

201713



porciones que en el Ejemplo 6, salvo que la cantidad de cloruro de estroncio se aumenta a 3 moles. El fósforo resultante tiene una cresta de emisión a 5930 U.A. y parece más rosa bajo excitación que el fósforo del Ejemplo 6.

5 EJEMPLO 9.

Se usaron el mismo procedimiento y proporciones que en el Ejemplo 8, salvo en que el cloruro de manganeso se aumenta a 0,5 moles. El fósforo resultante tiene una cresta de emisión a 5.980 U.A. y parece más rosa que el fósforo del Ejemplo 8.

10 EJEMPLO 10.

Se usaron el mismo procedimiento e iguales proporciones que en el Ejemplo 8, salvo en que la cantidad de manganeso se aumenta a 1 mol. El fósforo resultante tiene una cresta de emisión a 6080 U.A. y parece más rosa que todos los fósforos de los Ejemplos 6, 7, 8 y 9.

15 EJEMPLO 11.

Se usaron el mismo procedimiento e iguales proporciones que en el Ejemplo 10, salvo en que el cloruro de estroncio se reduce a 2 moles. El fósforo resultante tiene una cresta de emisión a 5940 U.A. y es similar al fósforo del Ejemplo 8, que tiene 3 moles de cloruro de estroncio y 0,2 moles de manganeso.

20 EJEMPLO 12.

25 Se usaron las mismas proporciones y procedi-

201713



miento que en el Ejemplo 11, salvo que el cloruro de estron-
cio se aumenta a 5 moles. El fósforo resultante tiene una
cresta de emisión a 6.020 U.A.

5 Los fósforos como se han descrito en lo que an-
tecede se midieron para su brillo en placa y se aplicaron
a lámparas fluorescentes de 40 vatios. El rendimiento en
lúmenes por vario y el color a cero y a 100 horas se obtu-
vieron también. La tabla 1 presenta un resumen de estos da-
tos. Al propio tiempo se ensayó un halofosfato de control.
10 Se añadieron para comparación valores para silicato de be-
rilio y cinc. En una comparación de brillos de placa los
fosfatos de cadmio fueron notables. La sustitución del cad-
mio por magnesio, por cinc, o por ambos, produjo aproxima-
damente 16% de mayor rendimiento que el silicato de beril-
lio y cinc y aproximadamente 12% de mayor rendimiento que
15 el halofosfato de calcio blanco normal a 3.500°.

Los fósforos que contienen dos moles de cloru-
ro de estroncio y 0,2 moles de manganeso y la combinación
de haluro de magnesio y de cinc dieron valores en lúmenes
20 iguales al silicato de berilio y cinc a 0 horas, con mante-
nimiento ligeramente mejor.

En la última columna de la tabla 1 se dan tam-
bién valores de color para estas lámparas. Estos valores
llevaron la temperatura del color a las proximidades de
25 2.040 a 2.250° Kelvin. El fósforo que contiene un mol de
manganeso y dos moles de estroncio y el fósforo que contie-
ne magnesio y cinc caen sobre la misma línea de isotempera-

201713



turas. Sin embargo, el primero está 20 M.P.C.D. por debajo de la línea del cuerpo negro, mientras que el último está solamente 2 M.P.C.D. debajo.

5 El fósforo que contiene 2 moles de cloruro de estroncio y 0,2 moles de manganeso es + 2 M.P.C.D. a 2.174° K. El fósforo r-estante que contiene 4 moles de estroncio tenía una temperatura de color de 2.250°K + 4 M.P.C.D.

TABLA I

	Brillo enplaca.	Lumenes por vatio.		% Mant.	100 h. color.		
		o h.	100 h.		x	y	
10	3 Cd ₃ (PO ₄) ₂ · 0.66 MgCl ₂ · 0.44 ZnCl ₂ 0.2 Mn	93.3	68.2	61.4	89.5	520	412
15	3 Cd ₃ (PO ₄) ₂ · 2SrCl ₂ · 0.2 Mn.	89.3	65.7	60.5	92.3	510	419
	3 Cd ₃ (PO ₄) ₂ · 2SrCl ₂ · 1 Mn	75.8	43.9	39.7	90.3	507	392
	(7 Cd, 2 Sr) (PO ₄) ₂ · 2SrCl ₂ · 0.2 Mn	84.4	54.	32.3	57.0	502	420
20	3 Ca ₃ (PO ₄) ₂ · 1CaFCl: Sh : Mn	83.0	72.7	66.8	91.8	406	391
	Zn Be Si O ₄ : Mn	80.0	66.0	58.0	88.0	500	415

25 Se comprobó también que las adiciones de bario a fosfato de cadmio activado por manganeso, aumentan la luminiscencia en aproximadamente 45%.

Para conseguir esta mejora, bario en forma de cloruro, por ejemplo, fosfato de cadmio y manganeso son obligados a entrar en solución sólida por tratamiento tér-

201713



nico apropiado. Puede añadirse cloruro de bario en proporciones que oscilan desde 0,01 a 6 moles por tres moles de fosfato de cadmio terciario. Una cantidad óptima de 2 moles de bario por 3 moles de fosfato de cadmio terciario ha resultado producir una máxima mejora de 45%. El manganeso puede variarse desde 0,01 a 2 moles por 3 moles de fosfato de cadmio. Sin embargo, 0,2 moles de manganeso han resultado ser la cantidad óptima. No se sabe que exista ventaja en exceder los límites que se han dado, ya que las proporciones superiores de manganeso y de bario reducen el rendimiento de los fósforos resultantes a por debajo de una intensidad utilizable.

En la aplicación de este invento a la práctica real, una fuente conveniente de la adición es el cloruro de bario de calidad ordinaria para reactivos analíticos. Sin embargo, el bario puede suministrarse también como carbonato, óxido, o cualquier otro compuesto que reaccione con los otros componentes del fósforo a las temperaturas usadas en el tratamiento térmico de los materiales, con tal de que el cloruro sea suministrado por alguna fuente, tal como el cloruro de cadmio. Es mejor aportar el cadmio como el óxido, aunque han demostrado ser igualmente eficaces otros compuestos tales como el hidróxido, el carbonato y el fosfato. El fosfato puede suministrarse por la sal dibásica o monobásica de amonio, o en el caso de un método de precipitación o por vía húmeda, puede aportarse como ácido ortofosfórico. En cualquier caso, ha demostrado mejorar el rendimiento un

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



exceso de 0,5 moles de fosfato por 3 moles de cadmio. 201713

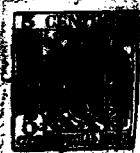
Los ejemplos siguientes se dan para demostrar aun más algunas composiciones y métodos que pueden usarse al aplicar el invento a la práctica real.

5 EJEMPLO 13.

	<u>Moles</u>
Oxido de cadmio	9
Fosfato ácido diamónico	7,5
Cloruro de bario (Ba Cl ₂)	2
10 Cloruro de manganeso hidratado	0,20

Las materias primas se mezclan íntimamente mezclando y moliendo o tratando en molino de martillos, o pueden molerse en estado húmedo, tal como en una suspensión en acetona. Después de la mezcla, y secado en el caso de mezcla en húmedo, el polvo se coloca en una bandeja cubierta, 15 o tubo tapado, y se calcina durante 1 a 4 horas a 950°C a 600°, respectivamente. Para las citadas proporciones, ha resultado ser conveniente 1 1/2 horas a 800°C. Los fósforos preparados de acuerdo con estas instrucciones, han mostrado una mejora del 45% en el rendimiento fluorescente sobre los fósforos de fosfato de cadmio sin el cloruro de bario 20 añadido.

201713



1952

EJEMPLO 14.

	<u>Moles</u>
Carbonato de cadmio	7
Fosfato ácido diamónico	7,50
5 Carbonato de bario (BaCO ₃)	2
Cloruro de cadmio hidratado	2
Cloruro de manganeso hidratado	0,20

Se usó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 13. Este ejemplo se da como método alternativo de derivar el mismo fósforo que en el Ejemplo 13.

EJEMPLO 15.

	<u>Moles</u>
Carbonato de cadmio	9
Acido fosfórico	7.50
15 Cloruro de bario	2
Cloruro de manganeso hidratado	0,20

Se hace una solución de los cloruros de bario y de manganeso. A esta se le añade el carbonato de cadmio y el ácido fosfórico. La mezcla se evapora a sequedad y se muele, seguido por tratamiento térmico como antes se ha descrito. El fósforo resultante es el mismo que el de los Ejemplos 13 y 14.

Todos los ejemplos que anteceden describen fósforos mejorados que emplean sólo una de las sustituciones siguientes:



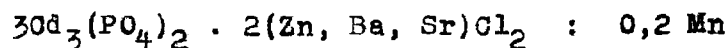
- 5
- (1) La introducción de cloruro de cinc en fósforos de fosfato de cadmio.
 - (2) La introducción de cloruro de estroncio en fósforos de fosfato de cadmio.
 - (3) La introducción de bario en fósforos de fosfato de cadmio.

El invento propone también usar combinaciones de cualesquiera y de todas las citadas modificaciones. Es decir, se propone emplear (1) y (2), o (1) y (3), o (2) y (3), o (1), (2) y (3) en fósforos para conseguir mejoras sobre el fósforo de fosfato de cadmio no modificado.

10

La figura única representa los rendimientos que pueden obtenerse a partir de combinaciones de cloruros de cinc, de bario y de estroncio en fósforo de fosfato de cadmio. El diagrama triaxil denota todas las posibles combinaciones de cloruros de cinc, de bario y de estroncio en la fórmula

15



Los números superpuestos en el gráfico representan valores de brillo en placa de las composiciones representadas por los períodos. Por ejemplo, un fósforo de la composición A, consistiría en los ingredientes siguientes en moles por ciento; 25% ZnCl_2 , 25% de BaCl_2 y 50% SrCl_2 , o en proporciones molares, estaría representado por la fórmula:

20

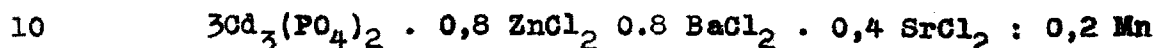
25
$$3\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,5 \text{ ZnCl}_2 \cdot 0,5 \text{ BaCl}_2 \cdot 1 \text{ SrCl}_2 : 0,2 \text{ Mn}$$
 y tendría un brillo en placa de 96.

Sin embargo, existen dos consideraciones rela-



tivas a la figura 1 que no son evidentes: primero, el efecto de la temperatura de preparación de los fósforos y, segundo, el efecto de cambiar la relación de fosfato de cadmio a haluro total.

5 Todos los fósforos presentados en la figura 1 se sometieron a dos calcinaciones a 750°C. Se obtuvo un rendimiento máximo en el punto B que corresponde a una composición de 40% de cloruro de cinc, 40% de cloruro de bario y 20% de cloruro de estroncio, o una fórmula en moles de



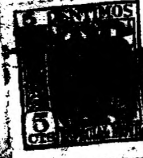
Sin embargo, el brillo de los fósforos depende de la temperatura de preparación. En variaciones de haluros de cinc, de bario y de estroncio, intervienen diversas temperaturas óptimas de calcinación. Por ejemplo, las temperaturas óptimas para contenidos en bario altos están próximas a 700°C para elevados contenidos de estroncio, 850°C, y para elevados contenidos de cinc, 800°C. Por consiguiente, a fin de controlar tantas variables como sea posible e impedir la fusión de fósforos con contenido elevado de bario, se eligió la temperatura de 750°C. Esto, a su vez, dió como resultado resultó la temperatura óptima para fósforos que contienen mayores cantidades de bario, y resultó también ser una calcinación deficiente para los fósforos que contienen grandes cantidades de estroncio. Por consiguiente, la selección de una temperatura de calcinación mayor para toda la serie resultaría en un desplazamiento de los valores de brillo superiores ha-

15

20

25

201713



5 cia fósforos que contienen mayores cantidades de estroncio, ya que éstos serían sometidos entonces a las temperaturas óptimas de calcinación, al paso que las composiciones que contienen mayores valores de bario serían de menos rendimiento a causa de una calcinación excesiva.

10 La segunda consideración se refiere a la relación molar del haluro total al fosfato de cadmio. Como se mencionó en la descripción, las cantidades óptimas de cinc, de bario y de estroncio, son 1, 2 y 3 moles, respectivamente, por 3 moles de fosfato de cadmio cuando cada uno de ellos se usa individualmente. La máxima de éstas es de dos moles del cloruro, y por tanto, el gráfico de composiciones se elige de modo que todas las combinaciones den una relación de 3 moles de fosfato de cadmio, por 2 moles de cloruros totales. Sin embargo, es admisible elegir una relación distinta de 3 a 2, según se presenta en el gráfico. En realidad, el haluro total puede variarse de 0,05 a 5 moles por 3 moles de fosfato de cadmio. Tal cambio, determinaría un desplazamiento en la posición del máximo del punto B. Consideremos, por ejemplo, una disminución a un contenido total de haluro de 1 mol por 3 moles de fosfato de cadmio. La disminución favorecería entonces la cantidad óptima de cloruro de cinc, que es de 1 mol, y desplazaría por consiguiente el máximo hacia la esquina de cloruro de cinc del gráfico.

15

20

25

Consideremos ahora un cambio en la dirección opuesta, es decir, un aumento en el contenido total en ha-

luro hasta 5 moles de cloruros por 3 moles de fosfato de cadmio. Como quiera que el aumento hasta 5 moles constituye un gran exceso sobre la cantidad que es óptima, es decir, un total de 2 moles, entonces la situación resulta una en la cual la tolerabilidad de los cloruros en exceso resulta importante. Es decir, las cantidades en exceso de los tres cloruros de cinc, de bario y de estroncio, afectan al brillo en grados variables. El brillo tiene la máxima sensibilidad al exceso de cinc, menor al estroncio, y la mínima al bario. Por consiguiente, en mezclas de 5 moles de cloruros totales, se obtendrían mayores valores de brillo más cerca de la esquina del bario del gráfico.

Para resumir lo que antecede: la posición del máximo en el punto B, figura 1, depende de la temperatura de calcinación de los fósforos y la relación de cloruros totales a fosfato de cadmio. Un aumento en la temperatura de calcinación desplaza el máximo hacia la esquina del estroncio, una disminución en las temperaturas de calcinación favorece la esquina del bario. Una disminución en el haluro total desplaza el máximo hacia el rincón del cinc, y un aumento en el cloruro total desplaza el máximo hacia la esquina del bario.

Los fósforos producidos de acuerdo con el invento pueden depositarse hasta densidades óptimas sobre ampollas y recocerse en un horno de lehr a temperaturas que oscilan entre 593°C y 621°C. Tales condiciones dan más lúmenes por vatio a 0 y 100 horas y un mantenimiento máximo.



Los valores medios más altos obtenidos fueron de 68,2 y 61,2 lúmenes por vatio a cero horas y 100 horas, y en algunos casos un mantenimiento del 93,3%. El análisis del color de estos fósforos muestra que sólo precisan complementarse por pequeños porcentajes de fósforos emisores de azul y verde para hacer lámparas fluorescentes blancas convencionales.

5

Lo que sigue son ejemplos de las proporciones en que pueden mezclarse para producir lámparas fluorescentes aproximadamente blancas de 3500°.

10 EJEMPLO 16.

	<u>% en peso.</u>
Fósforo del Ejemplo 1	80 a 86
Fósforo de silicato de cinc	10 a 7
Fósforo de tungstato de magnesio	10 a 7

15 EJEMPLO 17.

	<u>% en peso</u>
Fósforo del Ejemplo 3	82 a 88
Fósforo de silicato de cinc	9 a 6
Fósforo de tungstato de magnesio	9 a 6

20 EJEMPLO 18.

	<u>% en peso</u>
Fósforo del Ejemplo 6	79 a 85
Fósforo de silicato de cinc	9 a 6
Fósforo de tungstato de magnesio	12 a 9



EJEMPLO 19.

	<u>% en peso</u>
Fósforo del Ejemplo 10	78 a 85
Fósforo de silicato de cinc.	14 a 10
5 Fósforo de tungstato de magnesio	8 a 5

EJEMPLO 20.

	<u>% en peso</u>
Fósforo del Ejemplo 13	82 a 88
Fósforo de silicato de cinc	9 a 6
10 Fósforo de tungstato de magnesio	9 a 6

El aumento en las proporciones de cloruros de bario y de estroncio, por encima de cierta concentración mínima, aumenta el rendimiento. Las adiciones de diversos haluros metálicos a un material de base de fosfato de cadmio terciario activado por manganeso, ha dado así como resultado la formación de halofosfatos con cloruro de magnesio, fluoruro de magnesio, cloruro de cinc, fluoruro de cinc, cloruro de estroncio, y cloruro de bario, aunque se han dado ejemplos que muestran solamente las sustituciones de cloruro. Sin embargo, pueden sustituirse por fluoruros correspondientes, en los ejemplos, mol a mol.

Las cantidades crecientes de cloruro de estroncio con cantidades crecientes de manganeso, hacen que la emisión de cresta se desplace en un máximo de 120 U.A. hacia el rojo. Sin embargo, si el manganeso o el estroncio se mantienen en una pequeña cantidad, un aumento en el otro

201713

no producirá tal desplazamiento. La fórmula para el desplazamiento máximo es de $30d_3(PO_4)_2 : 3 SrCl_2 : 1 Mn$. Se pudieron obtener brillos en placa en extremo elevados a partir de una fórmula de $30d_3(PO_4)_2 : 2 SrCl_2 . 0,2 Mn$, y la emisión tiene una cresta a 5880 U.A. Como la emisión roja ha sido reforzada por la presencia de estroncio en el fósforo, es posible derivar distribuciones espectrales a partir de una mezcla comparable a la que puede obtenerse por el empleo de silicato de cinc berilio. Las adiciones de bario dan como resultado rendimientos fluorescentes iguales a los que pueden obtenerse por adiciones de cinc y estroncio. La sustitución del óxido de cadmio por carbonato de cadmio se ha considerado como medio de eliminar una reacción indeseada de las materias primas que causaba una formación molesta de torta y complicaciones en la mezcla.

La x y la y de la Tabla I son dos de los tres coeficientes tricromáticos standard, x , y , z , establecidos por la International Commission in Illumination. Denotan la relación de colores pesada por curvas concisas de distribución aceptadas como norma y que cubren todo el espectro visible. Para explicaciones ulteriores, veáse: Jour. Opt. Soc. Am., 23, 359 (1933).

La expresión M.P.C.D. antes usada es una abreviatura de las palabras "Minimum Perceptible Color Difference". (Diferencia mínima perceptible de los colores). Como su enunciado expresa, es una unidad aceptada como norma para representar diferencias en color. Para ulterior infor-

201713



mación, véase: Bur. Standards Jour. Research, 17, 771 (1936).

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Los Estados Unidos, el 2 de Febrero de 1951, bajo el Número 209.090, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

5

---- 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, son los siguientes:

10

1º. Mejoras introducidas en la preparación de composiciones luminiscentes que consisten en esencia en halofosfato de cadmio activado por manganeso, según las cuales el haluro está presente como cloruro o fluoruro de al menos uno de los elementos cinc, estroncio y bario.

15

2º. Mejoras según se reivindican en el punto 1º., en composiciones que consisten en esencia en clorofos-

201713

fato de cadmio activado por manganeso, según las cuales el cloro es aportado por material del grupo que consiste en cloruro de cinc, cloruro de estroncio y cloruro de bario.

3°. Mejoras según se reivindican en el punto 2°. según las cuales el cloro es aportado también por material del grupo consistente en cloruro de magnesio y cloruro de cadmio.

4°. Mejoras según se reivindican en los puntos 1°. o 2°. , caracterizadas por que las composiciones consisten en esencia en el producto de reacción calcinado de los siguientes constituyentes en aproximadamente las proporciones citadas: óxido de cadmio, 9 moles; fosfato ácido de amonio, 7,50 moles; cloruro de magnesio, 0,6 moles; cloruro de cinc, 0,4 moles; y cloruro de manganeso, 0,2 moles;

5°. Mejoras según se reivindican en los puntos 1°. o 2°. , caracterizadas por que las composiciones consisten en esencia en el producto de reacción calcinado de los siguientes constituyentes en aproximadamente las proporciones indicadas: carbonato de cadmio, 9 moles; fosfato ácido de amonio, 7,5 moles; cloruro de magnesio, 0,6 moles; cloruro de cinc, 0,4 moles; carbonato de manganeso, 0,2 moles; y cloruro de amonio, 0,4 moles.

6°. Mejoras según se reivindican en los puntos 1°. o 2°. , caracterizadas por que las composiciones consisten en esencia en el producto de reacción calcinado de los siguientes constituyentes en aproximadamente las proporciones indicadas: óxido de cadmio, 9 moles; fosfato ácido

201713

de amonio, 7,5 moles; cloruro de cinc, 1 mol; y cloruro de manganeso, 0,2 moles.

5 7°. Mejoras según se reivindican en los puntos 1°. o 2°. , caracterizadas por que las composiciones consisten en esencia en el producto de reacción calcinado de los siguientes constituyentes en aproximadamente las proporciones indicadas: Oxido de cadmio, 9 moles; ácido fosfórico, 7,5 moles; cloruro de magnesio, 0,6 moles; cloruro de cinc, 0,4 moles y cloruro de manganeso, 1 mol.

10 8°. Mejoras según se reivindican en los puntos 1°. o 2°. , caracterizadas por que las composiciones consisten en esencia en el producto de reacción calcinado de los siguientes constituyentes en aproximadamente las proporciones indicadas en peso; nitrato de cadmio hidratado, 555,3; 15 fosfato ácido diamónico, 198,5, cloruro de magnesio hidratado, 24,4; cloruro de cinc, 10,9; y cloruro de manganeso hidratado, 7,92.

20 9°. Mejoras según se reivindican en los puntos 1°. o 2°. , caracterizadas por que las composiciones consisten en esencia en el producto de reacción calcinado de los siguientes constituyentes en aproximadamente las proporciones indicadas: óxido de cadmio, 9 moles; fosfato ácido diamónico, 7,5 moles; cloruro de estroncio, 2 a 3 moles; y cloruro de manganeso, 0,001 a 2 moles.

25 10°. Mejoras según se reivindican en los puntos 1°. o 2°. , caracterizadas por que las composiciones consisten en esencia en el producto de reacción calcinado de

201713

los siguientes constituyentes en aproximadamente las proporciones indicadas: carbonato de cadmio, 7 moles; fosfato ácido monoamónico, 7,5 moles; carbonato estroncio, 2 a 3 moles; cloruro de cadmio, 2 moles; y cloruro de manganeso, 0,001 a 2 moles.

11^a. Mejoras según se reivindican en los puntos 1^a. o 2^a., caracterizadas por que las composiciones consisten en esencia en el producto de reacción calcinado de los siguientes constituyentes en aproximadamente las proporciones indicadas: óxido de cadmio, 9 moles; fosfato ácido diamónico, 7,5 moles; cloruro de bario, 2 moles; y cloruro de manganeso, 0,2 moles.

12^a. Mejoras según se reivindican en los puntos 1^a. o 2^a., caracterizadas por que las composiciones consisten en esencia en el producto de reacción calcinado de los siguientes constituyentes en aproximadamente las proporciones indicadas: Carbonato de cadmio, 7 moles; fosfato ácido diamónico, 7,5 moles; carbonato de bario, 2 moles; cloruro de cadmio, 2 moles; y cloruro de manganeso, 0,2 moles.

13^a. Mejoras según se reivindican en los puntos 1^a. o 2^a., caracterizadas por que dichas composiciones consisten en esencia en el producto de reacción calcinado de los siguientes constituyentes en aproximadamente las proporciones indicadas: carbonato de cadmio, 9 moles; ácido fosfórico, 7,5 moles; cloruro de bario, 2 moles; y cloruro de manganeso, 0,2 moles.

14^a. Mejoras según se reivindican en el punto

201713

1ª., según las cuales las composiciones consisten en orto-
fosfato de cadmio, un haluro formado por uno del grupo con-
sistente en cloro y fluor y al menos uno del grupo consis-
tente en cinc, estroncio y bario, y manganeso en proporcio-
5 nes de activador; con la fórmula gram-molecular: $3 Cd_3(PO_4)_2$
. v MgL_2 . w ZnL_2 . x SrL_2 . y BaL_2 . z Mn; donde L denota
un haluro del grupo consistente en cloro y flúor; v es un
número situado en la gama entre y que incluye 0,05 y 3;
w es un número situado en la gama entre y que incluye 0 y
10 3; x es un número situado en la gama entre y que incluye
0 y 5; y es un número situado en la gama entre y que inclu-
ye 0 y 3; 3 es un número situado en la gama entre y que in-
cluye 0,01 y 2; donde se usa magnesio, si se usa, sólo con
cinc; en que la proporción de solamente tanto como dos de
15 los componentes de cinc, estroncio y bario puede ser cero;
y donde la suma de v, w, x, y es un número situado en la
gama entre y que incluye 0,05 y 5 moles.

15ª. Mejoras según se reivindican en cualquiera
de los puntos anteriores, caracterizadas por que la com-
20 posición se mezcla con silicato de cinc y tungstato de mag-
nesio, de modo que se obtiene un color blanco de fluores-
cencia.

16ª. Mejoras introducidas en la preparación
de composiciones luminiscentes.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede, ilustrado en el dibujo que se acompaña y para los

201713



fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta hojas y la presente, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

1 - FEB 3, 1952

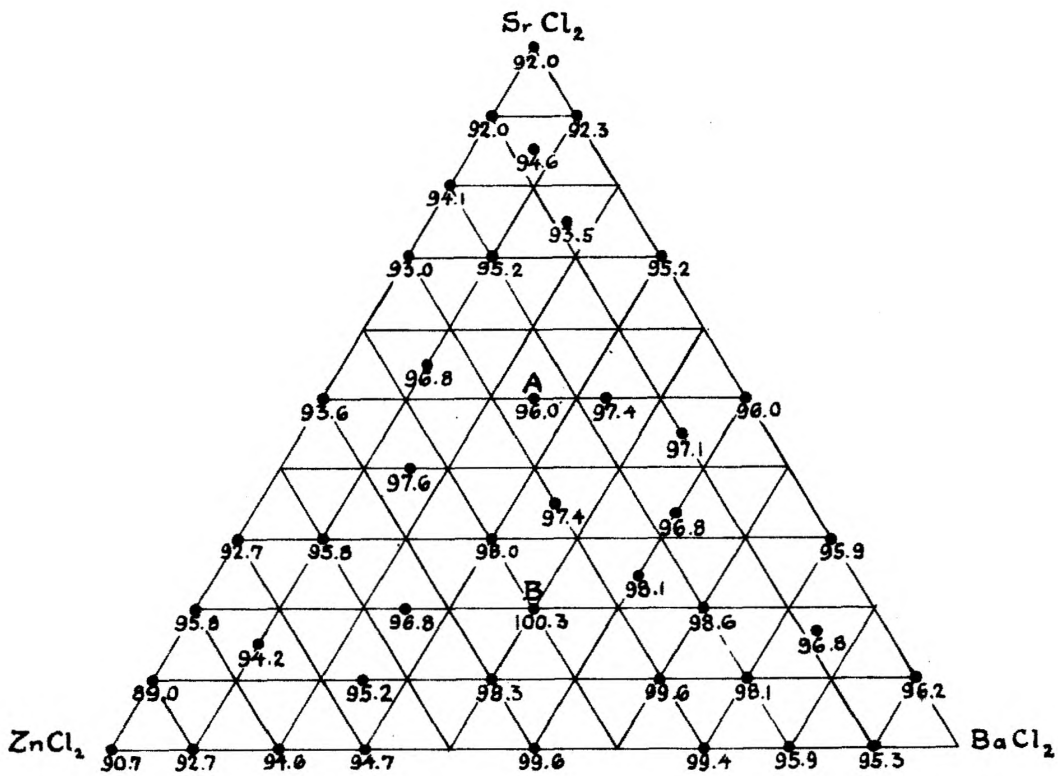
P. A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder,



201713



Alberto de Elizaburu
C. P. P. P.