

AÑO 1957

Expediente núm.



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** INVENCIÓN por VEINTE años, en España

a favor de

N.V. PHILIPS'GLOEILAMPENFABRIEKEN

, de nacionalidad

holandesa domiciliado en Emaasingel 29, Eindhoven,

~~xxxx~~ calle de Holanda.

~~xxxx~~ núm.

por:

« UN DISPOSITIVO MANANTIAL DE RADIACION »

Nº 2167

Agente Sr. ELZABURU



236333

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

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:
"UN DISPOSITIVO MANANTIAL DE RADIACION"

La presente invención se refiere a una fuente de radiación que consiste de la combinación de un tubo de descarga de gas y/o de vapor y una capa luminiscente. La invención se refiere además a una substancia luminiscente adecuada para ser usada en una tal capa luminiscente y a un método de producción de una tal substancia.

Es sabido que β -ortofosfato de calcio puede ser activado por estaño bivalente; entonces el mismo emite una luz blanco-amarillenta durante la excitación por rayos ultravioletas, que pueden ser emitidos por ejemplo, por tubos de descarga de gas y/o de vapor de alta o baja presión.

Es además sabido que el ortofosfato de estroncio puede ser activado por estaño bivalente; entonces el mismo es capaz de emitir una radiación, cuyo máximo está situado a aproximadamente 380 m μ , durante la excitación por rayos ultravioleta;



236333

que pueden ser emitidos, por ejemplo, por tubos de descarga de gas y/o de vapor de alta o baja presión.

Una de las desventajas inherentes al uso de los precedentemente mencionados ortofosfatos de calcio y estroncio, activados por estaño bivalente, es debida al hecho de que el estaño, por lo menos en gran parte, debe ser incorporado en las substancias en su forma bivalente. Si, por una u otra razón, se realiza una oxidación, de modo que el estaño, aunque sea parcialmente, se cambia en la forma tetravalente, el rendimiento de la conversión se reduce. Una tal oxidación puede ser evitada solamente con dificultad, cuando se usan substancias luminiscentes en fuentes de radiación, dado que ellas deben ser aplicadas a una capa de base, por ejemplo, la pared interna de un tubo de descarga de gas y/o de vapor, lo que requiere el uso de un ligante. Por otra parte, usualmente el calentamiento es realizado en un horno, que es libremente accesible al aire a fin de quemar el ligante. Esta desventaja es grandemente reducida por la invención; al mismo tiempo, sin embargo, se obtienen cambios completamente inesperados, que son muy útiles en la fabricación de fuentes de radiación para fines particulares. Estos cambios serán explicados más detalladamente a continuación.

Una fuente de radiación de acuerdo con la invención consiste de la combinación de un tubo de descarga de gas y/o de vapor y de una capa luminiscente y se caracteriza por el hecho de que esta capa contiene β -ortofosfato de calcio y/o de estroncio, activado por 0,1 a 10 mol.% de estaño bivalente, y en el que una parte tal de calcio y/o estroncio es reemplazado por al menos uno de los elementos aluminio, magnesio y cadmio, que la suma del número de átomos de aluminio, magnesio y cadmio, di-



1957

236333

vidida por la suma del número de átomos de calcio y estron-
cio está comprendida entre 0,02 y 0,50.

Debería notarse que el número de mol. % de estaño está
calculado en relación a las mol. de fosfato.

5 Mediante la incorporación de uno o más de los elementos
aluminio, magnesio y cadmio, el estaño es protegido, de modo
que durante el calentamiento de la capa luminiscente en una
atmósfera oxidante el cambio de la forma bivalente a la for-
ma tetravalente del estaño se produce menos fácilmente. Apli-
cada a una capa de base, por ejemplo, la pared interna de un
10 tubo de descarga de gas y/o vapor, la capa permite, sin mucha
objeción, un calentamiento en una atmósfera oxidante, por ejem-
plo aire, a una temperatura entre 400°C y 600°C.

La cantidad de los elementos aluminio, magnesio y cadmio
15 es preferentemente elegida para ser tal que la suma del número
de átomos de aluminio, magnesio y cadmio, dividida por la suma
del número de átomos de calcio y estroncio está comprendida en-
tre 0,08 y 0,20.

Los cambios brevemente referidos precedentemente, pueden
20 ser explicados de la manera siguiente:

El β -ortofosfato de calcio, activado por estaño bivalen-
te, produce como se expresa precedentemente, una radiación
blanco-amarillenta. Además de un máximo fuerte a aproximada -
mente 630 m/ μ , la curva de emisión muestra una emisión adicio-
25 nal mas débil, cuyo máximo está ubicado a aproximadamente 500
m/ μ . En muchos casos, esta emisión adicional tendrá un efecto
poco perturbador, pero algunas veces es molesto, puesto que
debido a ello el color de la luz emitida no es rojo, lo que es
deseable para la fabricación de lámparas que tienen una repro-
30 ducción de color correcta. El efecto sorprendente es que median-

230333



105

5 te la incorporación de uno o más de los elementos aluminio, magnesio o cadmio, esta emisión adicional a aproximadamente 500 m/μ es suprimida. El grado de supresión varía con la cantidad añadida de estos elementos. Cuando mayor es la cantidad añadida (dentro de los límites antes citados), más drástica es la supresión. Esto tiene una ventaja adicional en el hecho de que la emisión a 630 m/μ se vuelve más fuerte, dado que aparentemente la energía de otro modo empleada para la emisión a 500 m/μ, es ahora usada para la emisión cuyo máximo
10 corresponde a 630 m/μ.

Si se hace uso de magnesio y/o cadmio, ya sea separadamente o junto con aluminio, el máximo de la emisión de 630 m/μ es ligeramente modificado ya sea a una longitud de onda más corta de aproximadamente 600 m/μ como mínimo o a una longitud de onda ligeramente mas larga, de aproximadamente 650
15 m/μ como máximo. El grado de la modificación varía con la cantidad de magnesio y cadmio incorporada. Con ciertos usos, una ligera modificación será deseable y entonces es ventajoso asegurar la protección del estaño bivalente y la supresión de la emisión secundaria empleando solamente aluminio o empleando
20 aluminio en su mayor parte.

El ortofosfato de estroncio, que es activado por estaño bivalente, muestra, como se expresa anteriormente, un máximo de emisión a aproximadamente 380 m/μ. Si este fosfato de estroncio es provisto con aluminio, magnesio o una combinación
25 de estos elementos en las cantidades precedentemente citadas, la emisión ultravioleta desaparece en forma substancialmente completa y se produce una nueva emisión, en la parte visible del espectro, que corresponde sustancialmente con la emisión del β -ortofosfato de calcio, en que uno o más de estos ele-
30

236333



mentos es incorporado. El máximo de esta nueva emisión también está comprendido entre aproximadamente 620 y 650 m μ .

5 La ocurrencia de esta emisión visible y la desaparición de la emisión en la parte ultravioleta del espectro puede ser explicada por un cambio estructural tal del ortofosfato de estroncio que es obtenida la estructura del β -ortofosfato de calcio. A esto contribuye el hecho que el calcio y el estroncio puede ser unidos en una relación arbitraria para obtener un β -ortofosfato con estaño bivalente como activador y uno o
10 mas de los elementos aluminio, magnesio y cadmio.

La influencia de la adición de aluminio, magnesio y cadmio en la protección del estaño bivalente tiene lugar en el ortofosfato de calcio, ortofosfato de estroncio u ortofosfatos mixtos de calcio y estroncio.

15 Además se ha encontrado que 80 mol.% de la cantidad total de aluminio, magnesio y cadmio puede ser reemplazada por zinc y que entonces son obtenidas las mismas propiedades que se describieron precedentemente para los elementos magnesio y cadmio.

20 Ya es sabido que el ortofosfato de calcio puede ser activado por una combinación de estaño bivalente y manganeso bivalente. Así es obtenido un espectro de emisión que tiene una emisión mayor en la parte roja del espectro en comparación con la activación por estaño solamente. Una tal activación
25 por manganeso y estaño es también posible con las sustancias usadas en las fuentes de radiación de acuerdo con la invención. La cantidad de manganeso es elegida entre 0,1 y 5 mol.% de la molécula de fosfato.

30 La invención será descrita a continuación con referencia a unos pocos ejemplos, con referencia a las Tablas y el dibujo,



236333

que muestra, en un gráfico unas pocas curvas de emisión, siendo trazada la longitud de onda sobre la abscisa en milimicrones y el rendimiento luminoso sobre la ordenada en unidades arbitrarias. La emisión máxima se supone que sea 100 para cada curva.

5 Cuando se producen las sustancias, los materiales de partida tienen el alto grado de pureza usualmente requerido para la producción de sustancias luminiscentes. Es práctica común, como resultará evidente de los ejemplos, añadir un pequeño exceso del compuesto que introduce el grupo fosfato en la sustancia, que el
10 que corresponde a la composición del ortofosfato. Así es mejor asegurado que será obtenida esta composición.

EJEMPLO I.-

5,00 grs. de CaCO_3
5,55 grs. de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
15 0,055 grs. de SnO
0,84 grs. de MgO

son mezclados y molidos en un mortero mecánico durante 10 minutos. La mezcla es luego calentada a una temperatura de 500 a 600°C. durante una hora a fin de expulsar NH_3 y H_2O . El producto obtenido es luego nuevamente molido durante 20 minutos y calentado en
20 aire a una temperatura entre 1000°C y 1100°C durante aproximadamente 2 horas. El polvo obtenido tiene un aspecto blanco, pero no es aún luminiscente. A fin de obtener la luminiscencia, el mismo es entonces calentado en una atmósfera de nitrógeno con 0,2
25 a 1% de hidrógeno durante media hora. Este calentamiento también se realiza a una temperatura entre 1000°C y 1100°C. Mediante el último calentamiento en la atmósfera ligeramente reductora el estaño es convertido de la forma tetravalente en bivalente. A continuación, el polvo obtenido es enfriado a aproximadamente 400°C
30 en la atmósfera de nitrógeno-hidrógeno y luego a aproximadamente



236333

1951

la temperatura ambiente en aire. El producto obtenido tiene un aspecto blanco y es luminiscente con un color fuertemente blanco-amarillento durante la excitación por radiación que tiene una longitud de onda de 2537 μ A. La distribución espectral es indicada en el dibujo por la curva I.

EJEMPLO II.-

El procedimiento descrito en el Ejemplo I es realizado de la misma manera pero en lugar de añadir 0,84 grs. de MgO se añaden 1,72 grs. de CdCO_3 . La emisión de la sustancia obtenida por este método es indicada por la curva 2.

EJEMPLO III.-

El procedimiento del Ejemplo I es realizado completamente de la misma manera, pero en lugar de añadir 0,84 grs. de MgO son añadidos 0,41 grs. de MgO y 0,85 grs. de CdCO_3 . La emisión de la sustancia obtenida de esta manera es indicada en el dibujo por la curva 3.

EJEMPLO IV.-

- 5,60 grs. de CaCO_3
- 5,55 grs. de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
- 0,055 grs. de SnO
- 1,50 grs. de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

son mezclados; la mezcla es trabajada completamente de la misma manera que se describe en los ejemplos precedentes. La sustancia obtenida tiene una curva de emisión indicada en el dibujo por 4

EJEMPLO V.-

Una mezcla similar a la del Ejemplo IV es producida, pero en lugar de añadir 1,50 grs. de nitrato de aluminio, es añadida una mezcla de 0,75 grs. de nitrato de aluminio y 0,40 grs. de MgO. Esta mezcla es trabajada de la misma manera que se describe en los ejemplos precedentes. La sustancia luminiscente obtenida

236333

5



tiene una curva de emisión que coincide substancialmente con la curva 1.

A modo de comparación, la curva 5 del dibujo indica el espectro de emisión de β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ activado con estaño bivalente. Claramente se ve que la emisión secundaria débil entre 480 y 550 m μ ha desaparecido completamente de acuerdo con las curvas 1 y 2, debido al uso de aluminio, magnesio y cadmio.

EJEMPLO VI.

7,38 grs. de SrCO_3

5,55 grs. de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

0,055 grs. de SnO

3,75 grs. de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

son mezclados; esta mezcla es trabajada de la misma manera descrita en los ejemplos precedentes. La sustancia obtenida tiene una curva de emisión indicada en el dibujo por 6.

EJEMPLO VII.-

De la misma manera descrita en el Ejemplo VI es producida una mezcla, pero en lugar de añadir 3,75 grs. de nitrato de aluminio, se añade 0,84 grs. de carbonato de magnesio. Esta mezcla es trabajada de la misma manera descrita en los ejemplos precedentes; la sustancia luminiscente obtenida tiene una curva de emisión que es indicada por 7 en el dibujo.

EJEMPLO VIII.-

De la manera descrita en el Ejemplo VI es producida una mezcla pero en lugar de usar 3,75 grs. de nitrato de aluminio, se emplea 1,72 grs. de carbonato de cadmio. La mezcla es tratada completamente de la misma manera. La sustancia luminiscente obtenida tiene una curva de emisión indicada por 8 en el dibujo.

EJEMPLO IX.-

Una mezcla es producida como se describe en el Ejemplo VI,

236333



pero en lugar de añadir 3,75 grs. de nitrato de aluminio, se añade una mezcla de 2,5 grs. de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0,2 grs. de MgCO_3 y 0,40 grs. de CdCO_3 ; esta mezcla es tratada de la misma manera descrita en los ejemplos precedentes.

5 La sustancia luminiscente obtenida tiene una curva de emisión que coincide substancialmente con la curva de emisión 6 del dibujo.

EJEMPLO X.-

10 7,38 grs. de SrCO_3
0,50 grs. de CaCO_3
0,55 grs. de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
0,055 grs. de SnO
0,42 grs. de MgCO_3

15 son mezclados. Esta mezcla es trabajada de la misma manera descrita en los Ejemplos precedentes. El polvo luminiscente obtenido tiene una curva de emisión que coincide substancialmente con la curva 7 del dibujo.

EJEMPLO XI.-

20 El material de partida es una mezcla como la descrita en el Ejemplo I, pero la mitad del MgO añadido es reemplazada por 0,81 grs. de ZnO . La mezcla es trabajada de la misma manera descrita en el Ejemplo I. La sustancia luminiscente obtenida tiene una curva de emisión que coincide substancialmente en forma completa con la curva 1 del dibujo.

25 EJEMPLO XII.-

30 5,17 grs. de SrCO_3
5,28 grs. de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
9,38 grs. de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
0,07 grs. de ZnO
0,05 grs. de MnCO_3

236333



son mezclados. La mezcla obtenida es trabajada de la manera descrita en el Ejemplo I. La curva de emisión de la sustancia luminiscente obtenida es indicada en el dibujo por 9. El color de la luz emitida es más rojo debido a la contracción del espectro de emisión.

A fin de obtener una impresión clara de la mejora en la resistencia a la oxidación, la Tabla I indica la reducción de la producción luminosa en porcentos del rendimiento luminoso a temperatura ambiente para unas pocas sustancias usadas para fuentes de radiación de acuerdo con la invención y para el β -ortofosfato de calcio sin modificar. La primera línea horizontal de la Tabla indica solamente los cationes de las sustancias luminiscentes. Los compuestos que contienen magnesio o calcio tiene una composición de porcentaje mol. de 50Ca. 10 (Mg y/o Cd). 40 PO₄-O₄Sn. El compuesto que contiene aluminio tiene una composición de porcentaje molecular de 56 Ca. 4 Al. 40 PO₄. 0,4 Sn.

A fin de determinar la reducción en el rendimiento luminoso 200 mgrs. de sustancia fueron calentados durante 15 minutos en aire a la temperatura indicada en la primera columna vertical.

TABLA I

Reducción del rendimiento luminoso en porcentos

	Ca	CaMg	CaCd	CaAl
Temp. OC				
500	5	4	4	4
600	27	13	20	11
700	92	40	60	52

La tabla II indica la reducción del rendimiento luminoso



236333

de la misma manera que en la Tabla I para un compuesto que tiene una composición de porcentaje mol. de 50 Sr. 10X. 40 PO₄, 0,4 Sn, en que X designa la suma de Al, Mg y Cd. Sin embargo, dado que el ortofosfato de estroncio no emite luz, se toma el ortofosfato de calcio con fines de comparación. Con los experimentos resultantes de la Tabla I y II, el rendimiento luminoso es medido por filtrado de todas las radiaciones por debajo de 600 m μ .

TABLA II

Reducción del rendimiento luminoso en porcentos

	Ca	SrAl	SrMg	SrCd
Temp. en °C				
500	5	1	0	0
600	27	4	0	0
700	92	16	8	0

A fin de dar una impresión del rendimiento luminoso total del ortofosfato de estroncio modificado a temperatura ambiente, la tabla III indica el rendimiento luminoso para diferentes composiciones esto es, con diferentes porcentajes mol. de cationes modificados. La concentración de estaño en todos los Ejemplos fué 0,4 mol.%. Para la comparación se hizo uso del rendimiento luminoso de β -ortofosfato de calcio sin modificar con la misma cantidad de estaño. El rendimiento luminoso de esta base es tomada como 100%. También con los experimentos resultantes en la Tabla III todas las radiaciones fueron filtradas por debajo de 600 m μ .

50



TABLA III

236333

Composición en mol. porciento

Sr	Al	Mg	Ca	PO ₄	Rendimiento luminoso, rel. a la norma Ca ₃ (PO ₄) ₂ = 100%
60	-	-	-	40	0
58	2	-	-	40	61
55	5	-	-	40	107
50	10	-	-	40	106
40	20	-	-	40	109
30	30	-	-	40	104
58	-	2	-	40	103
56	-	4	-	40	114
54	-	6	-	40	116
50	-	10	-	40	121
40	-	20	-	40	108
30	-	30	-	40	10
57	-	-	3	40	20
54	-	-	6	40	37
50	-	-	10	40	97
40	-	-	20	40	15
50	5	5	-	40	100
45	10	5	-	40	97
40	5	10	5	40	80

Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda el 4 de Julio de 1.956, bajo el número 208.659, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial

NOTA

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Solicitud de Patente de Invención en

230333



España, por VEINTE años, son los siguientes;

1º.- Un dispositivo manantial de radiación que consiste de la combinación de un tubo de descarga de gas y/o de vapor y de una capa luminiscente, caracterizado por el hecho de que esta capa contiene β -ortofosfato luminiscente de calcio y/o estroncio, que es activado por 0,1 a 10 mol.% de estaño bivalente, y en que una porción tal de calcio y/o estroncio es reemplazada por al menos uno de los elementos aluminio, magnesio y cadmio, que la suma del número de átomos de aluminio, magnesio y cadmio, dividida por la suma del número de átomos de calcio y estroncio, está comprendida entre 0,02 y 0,50.

2º.- Un dispositivo manantial de radiación de acuerdo con la reivindicación 1, con la particularidad de que la suma del número de átomos de aluminio, magnesio y cadmio dividida por la suma del número de átomos de calcio y estroncio está comprendida entre 0,08 y 0,20.

3º.- Un dispositivo manantial de radiación de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, con la particularidad de que parte, pero no más que 80 mol.%, de la suma de aluminio, magnesio y cadmio es reemplazada por zinc.

4º.- Un dispositivo manantial de radiación de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, con la particularidad de que además de estaño, 0,1 a 5 mol.% de manganeso bivalente es provisto como activador.

5º.- Un dispositivo manantial de radiación.



5 DIC

236333

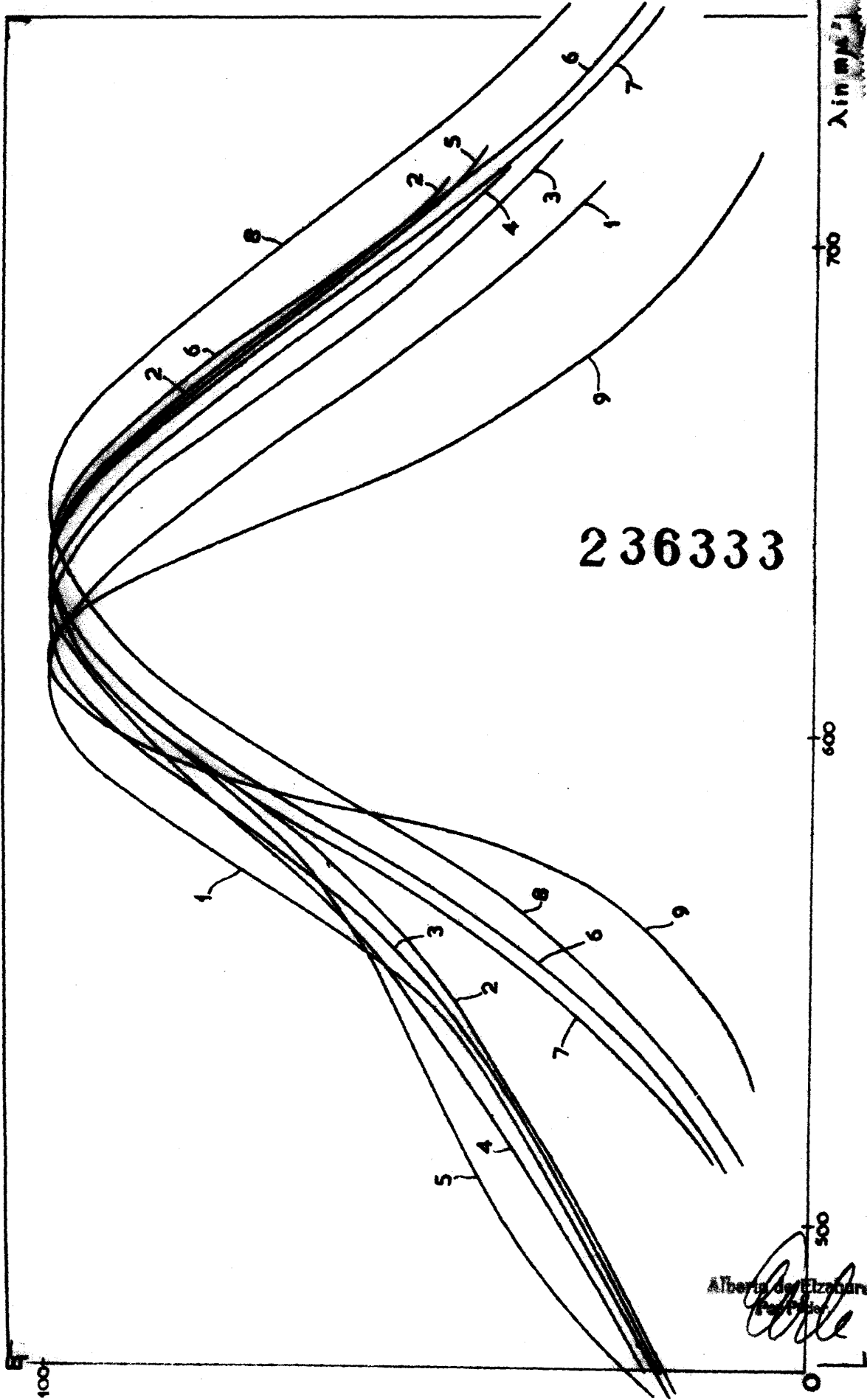
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas y la presente escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 5 DIC. 1957

P. A.

Alberto de Izardun
For Power



236333

Alberto de Elzaburu

[Handwritten signature]