

AÑO 1958

Expediente núm.



246311

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN 246311

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por VEINTE años, en España

a favor de

R.V. PHILIPS' Gloeilampfabrieken, de nacionalidad holandesa domiciliado en Marsingel 29, Eindhoven, ~~ciudad~~ Holanda.

por:

«MÉTODOS EMPLEADOS EN LA FABRICACIÓN DE BOMBAS DE RAYOS»

Nº 11870

Agente Sr. BLZ. BURU

P-17.613

PH.14834



- 5 MAR. 1959

246311

- 5 MAR. 1959

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 EMISOR DE RAYOS."

5 La presenta invención se refiere a una fuente de radiación que comprende la combinación de un tubo de descarga de vapor de mercurio a alta presión y una pantalla luminiscente que contiene una substancia luminiscente roja, cuya emisión durante la excitación por la radiación ultravioleta está comprendida de manera substancialmente completa por encima de los 600 m/μ. La invención se refiere también a una substancia luminiscente que tiene esta emisión roja y a un método de fabricación de dicha substancia.

10

La Patente Británica Número 701,033 describe una fuente

246311



5 de rayos de la clase precedentemente mencionada, en la que la radiación de la sustancia luminiscente roja sirve como suplemento de la emisión roja que es indebidamente débil en la radiación de tal tubo de descarga. Esta sustancia es un compuesto de óxido de magnesio, fluoruro de magnesio y óxido de germanio, activado con manganeso tetravalente y obtenida por calentamiento, en que por molécula de óxido de germanio, la suma de la cantidad de óxido de magnesio y fluoruro de magnesio en moléculas está comprendida entre 2 y 4,6.

10 De acuerdo con las indicaciones de la mencionada Patente británica, se han fabricado muchos centenares de fuentes de rayos que probaron ser completamente satisfactorias en la práctica. Sin embargo, una gran desventaja de las sustancias de luminiscencia roja empleadas es el elevado coste del germanio, dado que el germanio es un elemento raro y puede ser obtenido de los minerales solamente con dificultad, más particularmente con el grado de pureza necesario para la fabricación de sustancias luminiscentes.

20 Se han buscado sustancias con las mismas buenas propiedades luminiscentes para ser usadas en fuentes de rayos de la clase precedentemente descrita que contengan casi exclusivamente elementos que existen en grandes cantidades y los compuestos requeridos de los cuales puedan ser obtenidos a bajo costo. Se ha encontrado que existen pocas sustancias luminiscentes que
25 emitan luminiscencia tan intensa en la zona deseada y al mismo tiempo exhiban la misma baja dependencia de la temperatura de la emisión que los germanatos antes mencionados, dado que estos últimos, aún a temperaturas de 250°C., mantienen una emisión cuyo cuanto de eficiencia no es inferior que aproximadamente 80% de la de la temperatura ambiente. Esto es de gran importancia dado
30 que las sustancias luminiscentes preferentemente son provistas

246311



muy próximas a los tubos de descarga que tienen una temperatura elevada.

Los experimentos que condujeron a la presente invención revelaron que una porción del óxido de germanio puede ser substituida por la combinación de dióxido de silicio y uno o ambos óxidos de titanio y estaño. Las buenas propiedades del germanato no substituido son entonces completamente mantenidas, obteniéndose aún, en ciertos casos, ventajas adicionales.

Una fuente de rayos de acuerdo con la invención comprende de la combinación de un tubo de descarga de vapor de mercurio a alta presión y una pantalla luminiscente que contiene una substancia luminiscente roja, cuya emisión durante la excitación por radiación ultravioleta está comprendida casi completamente por encima de 600 m μ y se caracteriza por el hecho de que la substancia luminiscente roja tiene una composición molecular que satisface la fórmula:

a.MgO b.MgF₂ c.GeO₂ p.SiO₂ q.TiO₂ r. SnO₂ z.MnO₂, en que

a tiene un valor comprendido entre 3,0 y 3,9

a + b = 4

c + p + q + r = 1

p + q + r tiene un valor comprendido entre 0,10 y 0,40

p Tiene un valor comprendido entre 0,01 y 0,36

q Tiene un valor comprendido entre 0 y 0,36

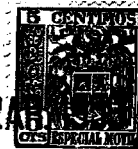
r Tiene un valor comprendido entre 0 y 0,36

$\frac{p}{q+r}$ Tiene un valor comprendido entre 0,1 y 9,0

z Tiene un valor comprendido entre 0,005 y 0,020

246311

- 5 MAR -



5 Como se ve de la fórmula y condiciones precedentemente mencionadas, una substancia de acuerdo con la invención difiere de las substancias precedentemente descritas solamente en que una porción del dióxido de germanio es substituido por dióxido de silicio en combinación con uno o ambos óxidos de estaño y titanio. Dado que los compuestos de silicio, titanio y estaño son considerablemente más baratos que los compuestos de germanio, es ventajoso substituir el dióxido de germanio por los mencionados tres óxidos en una proporción tan grande como sea posible. Sin embargo, se ha encontrado que existe un límite para esta substitución dado que la salida luminosa disminuye mucho si el porcentaje de dióxido de silicio, óxido de titanio y óxido de estaño es indebidamente alto.

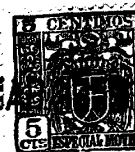
15 Una pequeña disminución de la salida luminosa es permisible a causa del importante ahorro en el costo. Sin embargo, dado que con porcentajes determinados de substitución se obtiene una salida luminosa más alta, como se explicará más detalladamente más adelante con referencia a unas pocas tablas, estos porcentajes son preferentemente elegidos.

20 Se ha encontrado que la substitución de una cantidad tan grande del óxido de germanio que es obtenida una economía razonable, por solamente uno de los óxidos de silicio, titanio o estaño, o por óxido de estaño y óxido de titanio solamente, conduce siempre a una salida luminosa considerablemente menor. Una substancia para ser usada en una fuente rayos de acuerdo con la invención siempre contiene así, dióxido de silicio y por lo menos uno o ambos otros óxidos.

25 La fabricación de la substancia luminiscente roja de la fórmula precedentemente citada es substancialmente igual a la fabricación de los germanatos conocidos. A título de ilustración se dan a continuación tres ejemplos:

2463 11

- 5 M



EJEMPLO 1.-

Se prepara una mezcla de:	124 grs. de K_2O
	56 ,, ,, MgF_2
	84 ,, ,, GeO_2
	6,0 ,, ,, SiO_2
	7,0 ,, ,, TiO_2
	0,7 ,, ,, MnO_2

5

10

Esta mezcla es calentada en una atmosfera oxidante, por ejemplo aire, a una temperatura de $1100^{\circ}C.$, durante 4 horas. El producto obtenido es subsecuentemente molido y tamizado y luego es adecuado para ser provisto sobre la pantalla luminiscente de la fuente de rayos de acuerdo con la invención; esta pantalla luminiscente puede estar presente, por ejemplo, ya sea sobre un reflector o en la pared interna de una lámpara que rodea al tubo de descarga de vapor de mercurio de alta presión.

15

EJEMPLO 2.-

Se prepara una mezcla de:	140 grs. de MgO
	31 ,, ,, MgF_2
	74 ,, ,, GeO_2
	12,0 ,, ,, SiO_2
	15,1 ,, ,, SnO_2
	0,9 ,, ,, MnO_2

20

25

Esta mezcla es calentada en aire a una temperatura de $1000^{\circ}C.$, durante 8 horas. El producto de reacción obtenido es molido y tamizado y entonces está listo para su uso.

30

246311



EJEMPLO 3.-

Se prepara una mezcla de:

140 grs.	de	MgO
31	,,	MgF ₂
74	,,	GeO ₂
12,0	,,	SiO ₂
15,1	,,	SnO ₂
0,9	,,	MnO ₂

Esta mezcla es calentada en aire a una temperatura de 1000°C., durante 8 horas. El producto de reacción obtenido es molido y tamizado y entonces está listo para su uso.

EJEMPLO 3.-

Se prepara una mezcla de:

140 grs.	de	MgO
31	,,	MgF ₂
84	,,	GeO ₂
8,4	,,	SiO ₂
2,4	,,	TiO ₂
4,5	,,	SnO ₂
1,3	,,	MnO ₂

Esta mezcla es calentada en aire a una temperatura de 1200°C., durante 3 horas. Después del calentamiento, el producto de reacción es molido, y si fuera necesario, tamizado y entonces está listo para ser provisto sobre la pantalla luminiscente de una fuente de rayos de acuerdo con la presente invención.

La Tabla que sigue a continuación muestra la salida luminosa durante la excitación por una radiación de 253,7 m μ de

246311

- 5 MAR



una gran cantidad de compuestos con la fórmula $3,5 \text{ MgO}$, $0,5 \text{ MgF}_2$, $1(\text{GeO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2)$ $0,01 \text{ MnO}_2$, en comparación con un germanato no substituido, cuya salida luminosa se supone que es 100.

5 En esta Table la primera fila horizontal indica la re-

lación $\frac{\text{GeO}_2}{\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2}$ y la última columna vertical indica

la relación $\text{SiO}_2 : \text{TiO}_2$

10

GeO_2	0,8	0,7	0,6	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{TiO}_2}$
$\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$	0,2	0,3	0,4	
	97	89	83	3 : 7
	100	97	90	4 : 6
	98	99	95	5 : 5
	101	98	95	6 : 4
20	101	98	93	7 : 3
	100	94	89	8 : 2
	96	89	80	9 : 1

15

20

25

La Table que sigue a continuación indica de la misma manera que en la primera Table, la salida luminosa, pero utilizando óxido de estaño en lugar de óxido de titanio.

30

2463 11



	GeO ₂	0,8	0,7	0,6	SiO ₂ SnO ₂
5	SiO ₂ + SnO ₂	0,2	0,3	0,4	
		93	90	85	3 : 7
		95	89	89	4 : 6
		96	93	89	5 : 5
10		98	95	83	6 : 4
		98	94	77	7 : 3
		94	92	75	8 : 2
		93	84	75	9 : 1

15

A fin de dar una impresión de la salida luminosa de sustancias que contienen, en adición al óxido de silicio, ambos óxidos de titanio y estaño, se han fabricado compuestos con 0,8 mol. de FeO₂ y 0,14 mol. de SiO₂ y una suma constante, digamos por ejemplo 0,06 mol. de TiO₂ y SnO₂. La Tabla que sigue a continuación indica en las salidas luminosas de estas sustancias en comparación con la salida luminosa de una sustancia con una mol. de GeO₂ exclusivamente, que se supone es igual a 100.

20

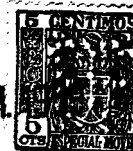
25

	Salida luminosa
3,5 MgO; 0,5MgF ₂ ; 0,01MnO ₂ ; 0,8GeO ₂ ; 0,14SiO ₂ ; 0,04TiO ₂ ; 0,02SnO ₂	106
„ „ „ „ „ 0,03TiO ₂ ; 0,03SnO ₂	104
„ „ „ „ „ 0,02TiO ₂ ; 0,04SnO ₂	99

30

246311

- 5 MAR.



Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 2 de Enero de 1.958, bajo el número 233.745, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

NOTA

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

12. - Un dispositivo emisor de rayos que comprenden la combinación de un tubo de descarga del vapor de mercurio de alta presión y una pantalla luminiscente que contiene una substancia luminiscente roja, cuya emisión durante la excitación por radiación ultravioleta está comprendida substancialmente en forma completa por encima de 600 m μ , caracterizadas por el hecho de que la substancia luminiscente roja tiene una composición molecular que cumple la fórmula:

a.MgO. b.MgF₂. c.CaO₂. p.SiO₂. q.TiO₂. r.SnO₂. z.MnO₂, en que
a tiene un valor comprendido entre 3,00 y 3,90

a + b = 4

c + p + q + r = 1

p + q + r tiene un valor comprendido entre 0,10 y 0,40

p tiene un valor comprendido entre 0,01 y 0,36

q tiene un valor comprendido entre 0 y 0,36

r tiene un valor comprendido entre 0 y 0,36

$\frac{p}{q + r}$ tiene un valor comprendido entre 0,1 y 9,0

z tiene un valor comprendido entre 0,005 y 0,020

22. - Un dispositivo de acuerdo con la reivindicación

2463 11



1, con la particularidad de que la substancia luminiscente roja cumple la fórmula:

A. MgO. b. MgF₂. c. GeO₂. p. SiO₂. q. TiO₂. r. SnO₂. z. MnO₂, en que

a tiene un valor comprendido entre 3,0 y 3,7

5 $c + p + q + r = 1$

$a + b = 4$

p + q + r tiene un valor comprendido entre 0,10 y 0,40

p tiene un valor comprendido entre 0,03 y 0,28

q tiene un valor comprendido entre 0, y 0,28

10 r tiene un valor comprendido entre 0, y 0,28

$\frac{p}{q + r}$ tiene un valor comprendido entre 0,4 y 2,5

z tiene un valor comprendido entre 0,005 y 0,020

15 3º. - Método de fabricación de una substancia luminiscente roja para ser usada en una fuente de rayos de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, con la particularidad de que una mezcla de óxido de magnesio, fluoruro de magnesio, óxido de germanio, dióxido de silicio, óxido de titanio, óxido de estaño, y óxido manganeso o compuestos de los cuales pueden ser obtenidos tales
20 compuestos, es calentada en una atmosfera oxidante a una temperatura comprendida entre 1000°C y 1200°C durante 1 a 10 horas.

4º. - Un dispositivo emisor de rayos.

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

25 Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid - 5 MAR 1959
[Signature]