

304491

P-27.645

15807

Docket G.E.C^o LD-4382



304491

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 29 de septiembre de 1964, con el n^o 304.491

en

E S P A Ñ A

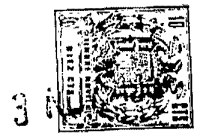
por VEINTE años

a nombre de COMPAGNIE DES LAMPES, entidad francesa, establecida en 29, rue de Lisbonne, París, Francia, por:

"UN METODO DE PREPARAR UN MATERIAL DE REVESTIMIENTO ELECTROLUMINISCENTE, BLANCO, DE UN SOLO COMPONENTE, A BASE DE SULFURO DE ZINC"

La presente invención se refiere a materiales de revestimiento luminiscentes, y más en particular a la preparación de un material de revestimiento electroluminiscente a base de sulfuro de cinc que emite luz blanca al ser excitado por un campo eléctrico, y que se fabrica por medio de un procedimiento simplificado que implica una sola cocción.

Los materiales de revestimiento electroluminiscentes en los cuales hay una delgada capa del material de revestimiento que puede estar disperso en un medio dieléct-



trico adecuado, y esta capa está cogida o emparedada entre dos placas conductoras de las cuales una, por lo menos, es transparente. La lámpara tiene, pues, la naturaleza de un condensador luminoso, y, al aplicar a las placas una diferencia de potencial de corriente alterna, el material de revestimiento emite luz, que escapa a través de la placa transparente.

Los primeros materiales de revestimiento electroluminiscentes en color blanco se hicieron combinando otros coloreados, por ejemplo, de azul, verde y amarillo, en proporciones adecuadas para obtener mezclas de emisión de luz blanca, de prudencialmente buena apariencia. En estas mezclas de varios componentes, estos diferentes componentes tienen a degradarse con distintas velocidades durante su vida útil, con el resultado de que la lámpara electroluminiscente cambia de color con el uso. Más recientemente, como se enseña en la patente U.S. 3.025.244 de Aven, titulada "Material de revestimiento electroluminiscente blanco de cocción al aire", se descubrió que era posible preparar un material de revestimiento electroluminiscente de emisión blanca de un solo componente mediante incorporación de centros de emisión azul, verde y amarilla, proporcionados por cobre y manganeso como activadores en sulfuro de cinc, con cloro como coactivador. Ahora bien, el método de preparación de este y otros materiales de revestimiento electroluminiscentes, de emisión blanca con un solo componente, ya conocidos, tras consigo dobles operaciones de cocción, en algunos casos muy largas, lo que hace la preparación costosa tanto en combustible, como en tiempo y manipulaciones. Además, los materiales de re-



vestimiento luminiscente de un solo componente con emisión blanca no dan tanto brillo como los de mezcla de varios componentes. Dado que el material luminiscente de un solo componente tiene, sobre los de mezcla de varios componentes, la ventaja de una mayor estabilidad de color durante su vida útil, es evidente que sería muy de desear un material de revestimiento electroluminiscente de un solo componente, de emisión blanca de un mayor brillo, que fuera más fácil y sencillo de preparar,

10 Por todo ello, es objeto general de la presente invención un método perfeccionado para preparar materiales de revestimiento electroluminiscentes, de un solo componentes y de emisión blanca.

15 Otros objetos específicos consisten en habilitar materiales de revestimiento electroluminiscentes blancos, de mejor brillo respecto a los ya conocidos, y obteniéndose estos materiales perfeccionados por un método de preparación conveniente.

20 Conforme al presente invento, los indicados objetos se logran con un método de preparación en el cual una mezcla básica de sulfuro de cinc, cloruro cuproso, carbonato de manganeso, y uno de los óxidos del grupo de los de arsénico, antimonio y bismuto, componentes todos ellos de proporciones comprendidas entre límites relativamente estrechos que se detallarán más adelante, son cocidos o tratados a elevada temperatura en atmósfera neutra. A continuación, el producto es lavado, preferiblemente, para eliminar el exceso de compuestos. Los materiales luminiscentes preparados con arreglo al método indicado dan
25
30 luz blanca, con una mejora en brillo hasta de cinco veces,

304150



respecto a los materiales electroluminiscentes de un solo componente, de emisión blanca, preparados por métodos ya conocidos. Son, pues, por lo menos igual de brillantes, y en general más, que los de mezcla de varios componentes, y no varían de color con el uso. El método prescrito exige tan sólo una cocción de los ingredientes, por una duración de 1 a 8 horas, según el volumen de la operación.

El margen o intervalo de variación de la composición en el momento de la cocción, de un material electroluminiscente en blanco a base de sulfuro de cinc activado con cobre, manganeso y cloro, con óxido de antimonio como fundente conforme a la presente invención, se da en la tabla I que sigue; en la columna que da átomos-gramo por mol de ZnS, el elemento correspondiente está indicado entre paréntesis.

TABLA I

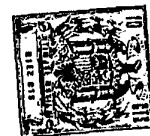
COMPOSICION DE COCCION: ZnS; Cu, Mn, Cl /Sb₂O₃/

<u>Componente</u>	<u>% en peso, resp. a Zn</u>	<u>Atomos-gramo por mol de ZnS</u>
CuCl	0,05 a 0,2%	(Cu) 0,005 a 0,002
MnCO ₃	0,2 a 0,5%	(Mn) 0,0017 a 0,0042
Sb ₂ O ₃	0,002 a 0,01%	(Sb) 0,000013 a 0,000067

En lugar de Sb₂O₃ se puede utilizar As₂O₃ o Bi₂O₃ como agente fundente, aproximadamente en las mismas proporciones porcentuales indicadas para el Sb₂O₃.

Una mezcla preferida para obtener un máximo de

304401



brillo consiste en unas proporciones de cloruro de cobre y trióxido de antimonio elegidas aproximadamente en el centro de los intervalos dados en la tabla anterior, y de carbonato de manganeso hacia el límite inferior del intervalo correspondiente; por ejemplo, sulfuro de cinc con alrededor de 0,1% en peso de cloruro cuproso, alrededor de 0,25% en peso de carbonato de manganeso, y 0,005% en peso de trióxido de antimonio. La mezcla es homogeneizada, por ejemplo, por cernido a través de un tamiz de seda, laminado o molturación, y luego cocida durante una o más horas a una temperatura inferior al punto de transición de exagonal a cúbico y entre los límites de 850°C a 950°C, en atmósfera de aire estancado. La duración de la cocción dependerá del tamaño del lote o partida de material que se esté preparando, y debe ser lo bastante larga para permitir el desarrollo del material luminiscente en todo el volumen de la preparación. En general, hasta con una hora para que tenga lugar el desarrollo del material de revestimiento luminiscente, una vez alcanzada la temperatura necesaria; por consiguiente, el tiempo necesario será como mínimo alrededor de una hora, más el adicional que se necesite para permitir que la parte más íntima de la masa de material alcance la temperatura exigida.

La cocción se hace colocando la mezcla de un recipiente cerrado con holgura, tal como el tubo interior de dos tubos de sílice enchufados, o, como variante, en un crisol o una bandeja que permita la expulsión de los gases e impida la difusión de aire al interior, produciendo una oxidación excesiva del sulfuro de cinc.

Después de enfriar a la temperatura ambiente, el

304491



material cocido es lavado de manera usual en ácido diluido y en una solución de cianuro diluida. Por ejemplo, puede ser lavado en solución de ácido acético para eliminar el óxido de cinc libre, y luego aclarado a conciencia con agua desionizada. A continuación, se lava en solución de cianuro potásico y se vuelve a aclarar concienzudamente con agua desionizada. Luego se seca a baja temperatura (por ejemplo, a unos 110°C), para completar la preparación.

Hay materiales de revestimiento luminiscente con emisión blanca, del tipo de sulfuro de cinc activado con cobre y manganeso y coactivado con cloro, de los que se sabe que su color varía con la frecuencia. Generalmente, el color tiende hacia el amarillo a bajas frecuencias, y hacia el azul en altas frecuencias. Por esta razón, un material luminiscente dado de esta familia aparecerá de color blanco sólo en una gama de frecuencias limitada. Dentro de los límites dados en la tabla I que antecede, se logra la emisión blanca con cualquier frecuencia dada mediante ajuste de la concentración de manganeso con arreglo a la frecuencia de trabajo propuesta, utilizando cantidades menores para las bajas frecuencias y mayores para las altas frecuencias.

25

EJEMPLO 1

Un ejemplo de preparación de material de revestimiento luminiscente adecuado conforme al método de la presente invención es como sigue: se toman 20 gramos de sulfuro de cinc, 0,2 g de cloruro cuproso, 0,05 g de car-

30

304491



bonato de manganeso y 0,001 g de trióxido de antimonio y se mezclan cerniéndolos a través de un tamiz de seda de 105 micras de abertura. Las proporciones antedichas corresponden a la mezcla preferida que más arriba se ha
5 citado. La mezcla se coloca en el tubo interior de los dos tubos de sílice enchufados como antes se ha dicho y se cuece durante dos horas a 900°C en aire. A continuación, el material de revestimiento luminiscente es lavado con solución de ácido acético al 25% en volumen,
10 y luego aclarado con agua desionizada; la mezcla se lava entonces en solución de cianuro potásico al 2% en peso, y luego se aclara con agua desionizada; la mezcla se seca finalmente a 110°C.

Bajo excitación electroluminiscente a 3,7 voltios eficaz por micra y 60 c/s en bifenilo clorado seco
10 (Aroclor, descrito en la publicación O-P 115 de la Monsanto Chemical Company), el material luminiscente proporciona un brillo de aproximadamente un mililambert. Esto corresponde a un brillo de dos o tres mililamberts cuando
15 el material de revestimiento va incorporado en la práctica a una lámpara electroluminiscente de tipo laminar, tal como las de la patente U.S. 2.945.976, de Fridrich y col., o sea alrededor de cinco veces mayor que el brillo de los materiales de revestimiento electro luminiscente de emisión
20 blanca, de un solo componente, hasta ahora disponibles. El material luminiscente de esta invención tiene buena uniformidad de partículas, sin presentar sensiblemente puntos de color (azules o amarillos) visibles a simple vista, tales como los que se notan en ciertos materiales
30 electroluminiscentes de emisión blanca. Se puede disponer



de diferentes cromaticidades tales como tonos de blanco (cálido, frío) con el mismo brillo, por medio de pequeñas variaciones cuantitativas en la composición, dentro de los límites dados en la tabla I.

5

EJEMPLO 2

Como otro ejemplo, se utilizan los mismos ingredientes y proporciones que en el ejemplo 1, excepto en que se usa 0,001 gramo de trióxido de arsénico en lugar del trióxido de antimonio. Se utiliza el mismo tratamiento. Los resultados son similares, pero el brillo es ligerísimamente menor.

15

EJEMPLO 3

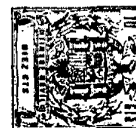
Como otro ejemplo, se usan los mismos ingredientes y proporciones que en el ejemplo 1, excepto en que, en lugar del trióxido de antimonio, se pone 0,001 gramo de trióxido de bismuto. Se emplea el mismo tratamiento, y los resultados indican aproximadamente el mismo brillo que cuando se usa trióxido de antimonio, pero el color se ha desplazado ligeramente hacia el azul.

Los ejemplos concretos que se dan de la invención han de tomarse como ilustrativos y no limitativos de la misma, cuyo ámbito viene determinado por las reivindicaciones que siguen.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 30 de septiembre de 1963, con el núm. 312.293, se acoge a los beneficios

30

3074



del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

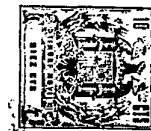
5

- 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:

1. - Un método de preparar un material de revestimiento electroluminiscente, blanco, de un solo componente, a base de sulfuro de zinc, que comprende formar una mezcla de ZnS con 0,05 a 0,20% en peso de CuCl; 0,2 a 0,5 por % en peso de MnCO₃; y 0,002 a 6,01% en peso de un compuesto del grupo que consta de Sb₂O₃, As₂O₃ y Bi₂O₃ como fundente, y calcinarla en un recipiente cerrado flojamente que permite que cualquier gas sea expulsado e impide sustancialmente la difusión del aire hacia adentro, a una temperatura en el margen de 850 a 950°C durante un periodo mínimo de tiempo de una hora aproximadamente.

2. - Un método de preparar un material de revestimiento electroluminiscente, blanco, de un solo componente, a base de sulfuro de zinc, que comprende formar una mezcla de ZnS con 0,05 a 0,20% en peso de CuCl; 0,2 a 0,5 % en peso de MnCO₃; y 0,002 a 0,01 % en peso de Sb₂O₃ como fundente; y calcinarla en un recipiente cerrado flojamente que permite que cualquier gas sea expulsado e impide sustancialmente la difusión del aire hacia adentro,



a una temperatura en el margen de 850 a 950°C durante un periodo de tiempo mínimo de 1 hora aproximadamente.

3.- Un método de preparar un material de revestimiento electroluminiscente, blanco, de un solo componente, a base de sulfuro de cinc, que comprende formar una mezcla de ZnS con 0,05 a 0,20 % en peso de CuCl; 0,2 a 0,5 % en peso de $MnCO_3$; y 0,002 a 0,01 % en peso de As_2O_3 como fundente; y calcinarla en un recipiente cerrado flojamente que permite que cualquier gas sea expulsado e impide sustancialmente la difusión del aire hacia dentro, a una temperatura en el margen de 850 a 950°C durante un periodo de tiempo mínimo de una hora aproximadamente.

4.- Un método de preparar un material de revestimiento electroluminiscente, blanco, de un solo componente, a base de sulfuro de zinc, que comprende formar una mezcla de ZnS con 0,05 a 0,20 % en peso de CuCl; 0,2 a 0,5 % en peso de $MnCO_3$; y 0,002 a 0,01 % en peso de Bi_2O_3 como fundente; y calcinarla en un recipiente cerrado flojamente que permite que cualquier gas sea expulsado e impide sustancialmente la difusión del aire hacia adentro, a una temperatura en el margen de 850 a 950°C durante un periodo de tiempo mínimo de 1 hora aproximadamente.

5.- Un método de preparar un material de revestimiento electroluminiscente, blanco, de un solo componente, a base de sulfuro de zinc, que comprende formar una mezcla de ZnS con 0,1 % en peso aproximadamente de CuCl; 0,25% en peso aproximadamente de $MnCO_3$, y 0,005 % en peso aproximadamente de Sb_2O_3 ; y calcinarla en un recipiente cerrado flojamente que permite que cualquier gas



sea expulsado e impide sustancialmente la difusión del aire hacia adentro, a una temperatura en el margen de 350 a 950°C durante un periodo de tiempo de una hora como mínimo.

5 6.- Un método de preparar un material de revestimiento electroluminiscenta, blanco, de un solo componente, a base de sulfuro de zinc, que comprende formar una mezcla de ZnS con 0,1% en peso aproximadamente de CuCl, 0,25 % en peso aproximadamente de MnCO₃, y 0,005 % aproximadamente en peso de As₂O₃; calcinarla en un recipiente cerrado flojamente que permite que cualquier gas sea expulsado e impide sustancialmente la difusión del aire hacia adentro, a una temperatura en el margen de 350 a 950°C durante un periodo de tiempo de una hora como mínimo.

10

15

7.- Un método de preparar un material de revestimiento electroluminiscente, blanco, de un solo componente, a base de sulfuro de cinc, que comprende formar una mezcla de ZnS con 01 % en peso aproximadamente de CuCl, 0,25% en peso aproximadamente en MnCO₃ y 0,005% en peso aproximadamente de Bi₂O₃; y calcinarla en un recipiente cerrado flojamente que permite que cualquier gas sea expulsado e impide sustancialmente la difusión del aire hacia adentro, a una temperatura en el margen de 350 a 950°C durante un periodo de tiempo de una hora como mínimo.

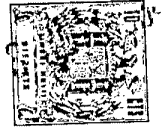
20

25

8.- Un método de preparar un material de revestimiento electroluminiscente, blanco, de un solo componente, a base de sulfuro de zinc.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que

304491



antecede y para los fines que se han especificado.

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

- 3 NOV. 1961

Madrid,

P. A.

[Handwritten signature]

304491

CP.

[Handwritten initials]