



P - 30.957

PHN 690

322900

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

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:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN PANTALLAS LUMINISCENTES"

=====

La invención se refiere a una pantalla luminiscente, por ejemplo, para ser usada en tubos de rayos catódicos o en combinación con lámparas de descarga gaseosa, y a una componente luminiscente roja incluida en una pantalla de acuerdo con la invención.

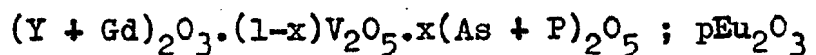
Recientemente han aparecido un gran número de Publicaciones referentes a sustancias luminiscentes que contienen como activador uno o más de los metales térreos raros. Particularmente se han hecho esfuerzos para obtener sustancias luminiscentes con una emisión roja. Tales sus-

322900



tancia son de gran importancia para ser usadas en tubos reproductores de televisión en colores y para la mejora del rendimiento de color de las lámparas de descarga de vapor de mercurio, más particularmente lámparas de descarga de vapor de mercurio a alta presión. Durante las investigaciones, se ha prestado especial atención a una eficiencia de conversión elevada, una dependencia de temperatura satisfactoria y un color rojo profundo de la emisión. Se ha encontrado que estas propiedades pueden ser obtenidas, a menudo combinadas, con diferentes sustancias luminiscentes cuando se usa europio como activador. Por ejemplo se han descrito el óxido de gadolinio activado con europio y el vanadato de itrio activado con europio. Cuando son excitadas por electrones o por radiación ultravioleta, estas sustancias tienen una emisión roja profundo con un máximo ubicado entre 600 y 625 nm, que se debe a la activación con europio. Las otras propiedades de las sustancias dependen en grado elevado de la composición del reticulado que contiene el europio como activador.

Una pantalla luminiscente de acuerdo con la invención, contiene una componente luminiscente roja de acuerdo con la fórmula



fórmula en que:

$$\begin{aligned} 0,1 < x < 0,8 \\ 0,02 < p < 0,18 \end{aligned}$$

Como resulta evidente de esta fórmula, la componente luminiscente roja consiste de vanadato de itrio y/o gadolinio activado con europio en que parte del vanadio está reemplazado por arsénico y/o fósforo. Al igual que



las sustancias activadas con europio conocidas, esta com-
ponente tiene una emisión rojo profundo que tiene un máxi-
mo ubicado entre 600 y 625 nm. Las investigaciones que con-
dujeron a la invención han mostrado que la componente lu-
5 miniscente roja para una pantalla de acuerdo con la inven-
ción tiene una dependencia de temperatura satisfactoria,
es decir que la eficiencia de la conversión de la radia-
ción excitadora en la radiación roja a temperaturas com-
prendidas entre 300°C y 600°C no se desvía excesivamente
10 de la eficiencia de conversión a temperatura ambiente.
Esta propiedad es particularmente importante cuando la pan-
talla de acuerdo con la invención es usada en combinación
con un tubo de descarga de vapor de mercurio a alta pre-
sión a fin de compensar la falta de radiación roja de tal
15 fuente de radiación. Por lo tanto, en este caso la pana-
talla luminiscente está dispuesta generalmente a corta dis-
tancia del tubo de descarga y se calienta como resultado
de la emisión de calor del tubo de descarga. Sin embargo,
también en tubos de rayos catódicos esta propiedad es im-
20 portante, dado que en este caso es admisible una carga
elevada de la pantalla, por ejemplo cuando los tubos de
rayos catódicos son usados con fines de proyección de te-
levisión.

La componente luminiscente roja de una pantalla
25 de acuerdo con la invención, cuando se la usa en tubos
reproductores de televisión, tiene además la gran ventaja
que el color del cuerpo de la componente es blanco. Esto
es particularmente importante en el caso de ser usada en
tubos reproductores de televisión en colores. Hasta ahora
30 se ha hecho uso en la mayoría de los casos de un sulfuro



de zinc-cadmio activado con plata. Este sulfuro tiene un color de cuerpo amarillo claro. Si se considera la imagen en colores en un cuarto que no está completamente oscuro, por ejemplo a la luz del día, el color de la imagen observada es determinado no solamente por la luz luminiscente producida, sino también por la luz incidente reflejada. Si la sustancia que emite luz roja tiene un color amarillo claro, debido a la luz incidente se produce una modificación hacia el naranja que puede ser fácilmente observada por el ojo. Si la sustancia es blanca, como en el caso con la componente luminiscente roja en una pantalla de acuerdo con la invención, no se produce una modificación del color. El color solamente se vuelve algo menos saturado, lo que es menos molesto que una modificación del color.

Como se ha establecido precedentemente, ya se ha sugerido usar como componente luminiscente roja vanadato de itrio activado con europio. En comparación con esta sustancia, las sustancia de acuerdo con la invención tienen la ventaja que en primer lugar tienen una dependencia de temperatura considerablemente más satisfactoria, en segundo lugar que la emisión es ligeramente más monocromáticamente roja y en tercer lugar que la preparación es considerablemente más simple.

En comparación con los fosfatos de itrio y gadolinio puros, los compuestos mixtos de acuerdo con la invención tienen la ventaja de una salida luminosa mayor y una dependencia de la temperatura más satisfactoria.

Además los vanadatos en que de acuerdo con la invención parte del vanadio ha sido reemplazado por fósfo-



ro y/o arsénico tienen una saturación menor que los vanadatos no sustituidos cuando son incididos por electrones.

La dependencia de temperatura será explicada más adelante con referencia a ejemplos. Con respecto a la
5 emisión más monocromáticamente roja, debería mencionarse que este fenómeno se debe al hecho que los vanadatos que contienen fósforo y/o arsénico, al igual que los vanadatos y fosfatos mismos, tienen las mismas líneas de emisión
10 intensas a longitudes de onda de 615 y 619 nm, es cierto, pero que en los compuestos mixtos la línea 619 nm es relativamente más intensa que la línea a 615 nm.

La preparación de los compuestos mixtos es más simple que la de los vanadatos de composición correspondiente. Los vanadatos son preparados generalmente partien-
15 do de óxidos de itrio, gadolinio, vanadio y europio o de compuestos que producen estos óxidos cuando son calentados, por ejemplo vanadato de amonio, oxalato de itrio o nitrato de gadolinio. Se ha encontrado que la reacción en que
20 son producidos los vanadatos luminiscentes progresa de manera insatisfactoria, es decir que el rendimiento por unidad de tiempo es bajo. Una mejora puede ser obtenida de manera conocida usando un exceso de una de las dos sustancias de partida. Sin embargo, esto tiene desventajas. Si se usa un exceso de óxido de itrio o gadolinio, además del
25 vanadato deseado se produce también óxido de itrio o de gadolinio activado por europio. La intensidad de la emisión a longitudes de onda más cortas, esto es a aproximadamente 611 nm, es mayor para estos óxidos que para los vanadatos correspondientes. Si se usa un exceso de vanadato de amonio o de óxido de vanadio, parte del óxido de vanadio per-
30

maneje a veces en el producto final. Como resultado el producto final es de color amarillo, lo que nuevamente puede dar lugar a la antes mencionada modificación del color debido a la luz incidente. El uso de óxido de vanadio mismo involucra además el riesgo de que se disocia fácilmente en óxidos intensamente coloreados de valencia inferior, por ejemplo VO_2 negro. En la preparación de los compuestos mixtos de acuerdo con la invención, se evitan estas desventajas.

La preparación de los compuestos de acuerdo con la invención es comparativamente simple. Las sustancias de partida preferidas son los óxidos de itrio y/o gadolinio que son mezclados en las cantidades deseadas con la cantidad requerida de vanadato de amonio (NH_4VO_3), hidrofosfato diamonio ($(\text{NH}_4)_2\text{MPO}_4$) y/o pentóxido de arsénico (As_2O_5) y con la cantidad requerida de óxido de europio (Eu_2O_3). La mezcla es calentada durante unas pocas horas en crisoles de cuarzo en una atmósfera oxidante, por ejemplo en aire. Este calentamiento generalmente debe realizarse entre 700°C y 1400°C . En ciertos casos, es deseable realizar el calentamiento en pasos, es decir que primero se realiza un tratamiento térmico durante unas pocas horas a una temperatura inferior, el producto de reacción obtenido es luego molido y mezclado, después de lo cual la mezcla fina así obtenida es nuevamente calentada durante unas pocas horas a una temperatura más alta. Este proceso puede ser repetido, si fuera deseable, unas pocas veces. La Tabla siguiente, da un resumen de la preparación de cuatro compuestos.

322000



TABLA I

Mezcla en gr. Tres calentamientos durante dos horas cada uno respectivamente, a

5

	Y_2O_3	Gd_2O_3	NH_4VO_3	$(NH_4)_2HPO_4$	Eu_2O_3	
10	3,94	-	1,69	2,86	0,38	700°C+1150°C+1150°C
	-	3,45	0,92	1,55	0,21	idem.
	4,67	-	2,11	2,38	0,19	"
	3,70	-	2,11	2,38	0,76	"

15

En la preparación, las cantidades antes mencionadas de los compuestos son usadas en la mezcla de partida. Las relaciones molares que pueden ser calculadas de estas cantidades en peso, se desvían ligeramente de la

20

composición molar establecida precedentemente. Esta técnica es usual en la preparación de sustancias luminiscentes a fin de obtener un desarrollo suave de la reacción.

25

La Tabla II siguiente indica las composiciones de un gran número de compuestos calculadas de las cantidades en peso de las sustancias de partida mezcladas. Todas las sustancias han sido calentadas de la misma manera, es decir tres veces sucesivamente durante dos horas a 700°C, 1150°C y 1150°C, respectivamente.

322900



Nº	Composición molar					I.O. relativo			a 500°C en % de I.O. a temp. amb.
	Y ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	V ₂ O ₅	P ₂ O ₅	As ₂ O ₅	Eu ₂ O ₃	a temperatura de I.O. a temp. amb.	a 350°C en % de I.O. a temp. amb.	
1	0,97	-	0,2	0,8	-	0,06	110	87	71
2	0,97	-	0,4	0,6	-	0,06	123	104	85
3	0,97	-	0,6	0,4	-	0,06	122	100	64
4	0,97	-	0,8	0,2	-	0,06	122	100	61
5	-	0,97	0,2	0,8	-	0,06	85	80	60
6	-	0,97	0,4	0,6	-	0,06	124	104	84
7	-	0,97	0,8	0,4	-	0,06	127	89	70
8	-	0,97	0,8	0,2	-	0,06	130	95	41
9	1,0	-	0,5	0,5	-	0,03	137	100	93
10	0,91	-	0,5	0,5	-	0,12	123	103	92
11	0,94	-	0,5	-	0,5	0,06	131	86	50
12	-	0,94	0,5	-	0,5	0,06	123	82	45
a	0,97	-	-	1,0	-	0,06	69	88	67
b	0,97	-	1,0	-	-	0,06	123	80	16
c	-	0,97	-	1,0	-	0,06	28	59	39
d	-	0,97	1,0	-	-	0,06	129	94	33

La salida luminosa relativa (L.O.) en la Tabla II ha sido medida bajo excitación por radiación de una longitud de onda de 253,7m con respecto a un polvo luminiscente standard. Este polvo standard consistía en una mezcla de halofosfato de calcio activado con antimonio y manganeso luminiscente blanco con una cantidad de carbonato de calcio tal que la salida luminosa del halofosfato de calcio fue reducida a 52,5%.

Como es evidente de la Tabla II, la dependencia de temperatura óptima es obtenida en aquellos compuestos en que el valor \underline{x} está comprendido entre 0,2 y 0,6 y con un contenido de trióxido de europio (designado por p) comprendido entre 0,05 y 0,10.

En la Tabla, las sustancias provistas con los números 1 a 12 están de acuerdo con la invención. Las sustancias designadas por a, b, c y d, se refieren a vanadatos y fosfatos puros. Estos compuestos se incluyen en la Tabla con fines de comparación de las salidas luminosas correspondientes con aquellas de los compuestos de acuerdo con la invención.

Con respecto a la relación entre itrio y gadolinio y la relación entre pentóxido de fósforo y pentóxido de arsénico, debería mencionarse que la influencia de los mismos sobre propiedades de las sustancias luminiscentes es despreciable. Consecuentemente, si fuera deseable pueden usarse combinaciones de estos óxidos.

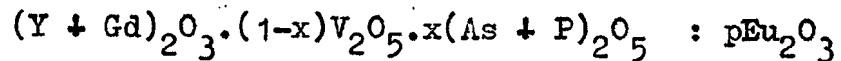
Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 13 de febrero de 1965, bajo el número 65-01838, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



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, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Mejoras introducidas en pantallas luminiscentes, CARACTERIZADAS porque la pantalla contiene una componente luminiscente roja de acuerdo con la fórmula:



fórmula en que

10 $0,1 < x < 0,8$

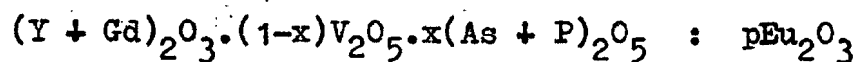
$0,02 < p < 0,18$

2.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADAS porque en la componente luminiscente roja:

$0,2 < x < 0,6$

15 $0,05 < p < 0,10$

3.- Mejoras, de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizadas porque la sustancia luminiscente roja está de acuerdo con la fórmula:



20 4.- Mejoras introducidas en pantallas luminiscentes.

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

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

322900



Madrid, 17 FEB. 1960
P. A.

Alberto de Ezaburu
For Podar

BG/. 11/9/60