

324472

P. 31.479

RCA 55.773



324472

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de RADIO CORPORATION OF AMERICA, entidad norteamericana, establecida en 30 Rockefeller Plaza, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION  
DE SUSTANCIAS LUMINISCENTES"

Esta invención se refiere a una familia de nuevas sustancias cátodoluminiscentes, y a un método para preparar las nuevas sustancias luminiscentes.

En la Patente U.S. Nº 2.462.547, se describe una familia de sustancias luminiscentes que constan esencialmente de oxisulfuro de lantano que contienen dos activadores, por ejemplo europio y samario. Las sustancias luminiscentes de esta familia son sustancias luminiscentes estimulables por medio de radiaciones infrarrojas; es decir, pueden utilizarse para emitir luz por excitación

324472

22



con luz ultravioleta, y también emiten por estimulación subsiguiente con luz infrarroja. Estas sustancias luminiscentes pueden prepararse calentando una mezcla de sulfato de lantano con proporciones adecuadas de compuestos activadores en un gas reductor, a aproximadamente 800°C.

Las nuevas sustancias luminiscentes de la invención constan esencialmente de oxicalcogenuros de al menos uno de los miembros del grupo que consta de lantano y/o lutecio, que contienen, por cada mol de la sustancia luminiscente, entre 0,0002 y 0,2 moles de un miembro del grupo que consta de disprosio, erbio, europio, holmio, neodimio, praseodimio, samario, terbio y tulio. Las sustancias luminiscentes pueden describirse como materiales luminiscentes cuya fórmula empírica es, sustancialmente:



en la que M' es al menos un miembro del grupo que consta de La y Lu;

M'' es un miembro del grupo que consta de Dy, Er, Eu, Ho, Nd, Pr, Sm, Tb y Tm;

O es oxígeno;

Ch es al menos un miembro del grupo que consta de S, Se y Te; y

x está entre 0,0002 y 0,2.

Las nuevas sustancias luminiscentes pueden prepararse por cualquier procedimiento, entre varios posibles, que haga reunirse los constituyentes M', M'', Ch y O a temperaturas entre 900 y 1300°C. Por ejemplo, una mezcla de óxidos de M' y M'' puede calentarse en una atmósfera



que contiene compuestos de Ch. O bien, una mezcla de cal cogenatos de M' y M" puede calentarse en una atmósfera reductora.

5 En las nuevas sustancias luminiscentes, sólo se emplea para M" un elemento activador, mientras que en la técnica anterior se emplean dos elementos activadores para M". Se han examinado bajo excitación por rayos catódicos las sustancias luminiscentes doblemente activadas, y se ha comprobado que son inadecuadamente en la mayoría  
10 de las aplicaciones en tubos de rayos catódicos, por dos razones por lo menos. La presencia de dos elementos activadores produce un color de emisión menos saturado, haciéndolos de poco interés comercial. Así mismo, cuando hay presentes dos activadores, un activador puede tener  
15 un efecto de atenuación o extinción sobre las bandas de emisión del otro activador. Esto tiene el efecto global de reducir el brillo visual de la emisión.

Las nuevas sustancias luminiscentes pueden emplearse en una amplia variedad de aplicaciones como emi  
20 sores cátodoluminiscentes o fotoluminiscentes. Para usos particulares pueden adaptarse especialmente sustancias luminiscentes particulares. Por ejemplo, las sustancias luminiscentes en las que M" es Eu ó Sm, tales como  $La_{1,90}Eu_{0,10}O_2S$  y  $Lu_{1,98}Sm_{0,02}O_2S$ , pueden emplearse como mate-  
25 riales sensibles emisores de radiaciones rojas en tubos de rayos catódicos. Las sustancias luminiscentes en las que M" es Tb, tales como el  $La_{1,97}Tb_{0,03}O_2S$ , pueden emplearse como materiales sensibles emisores de radiaciones verdes en tubos de rayos catódicos.

30 El color y el brillo de la emisión de una

324472

22



sustancia luminiscente particular están relacionados con la selección de  $M''$  y  $x$ . El color de la emisión está directamente relacionado con las transiciones favorecidas de la energía de radiación del particular  $M''$  seleccionado.

5 Por tanto, cada sustancia luminiscente tendrá un color de emisión que es característico del  $M''$  presente. Las transiciones de energía favorecidas para un  $M''$  particular están influenciadas por el valor de  $x$ . Así, algunas transiciones de energía se intensifican, y otras se eliminan cuando se cambia el valor de  $x$ . Por ejemplo, cuando  $M''$  es Eu,  
10 el color de la emisión visual de la sustancia luminiscente con bajos valores de  $x$  es blanco-amarillento, y es rojo intenso para sustancias luminiscentes con valores de  $x$  superiores a 0,05.

15 La selección de  $M'$  y de Ch tiene solamente un efecto muy pequeño en el color de la emisión de la sustancia luminiscente. Así, con la misma elección de  $M''$  y  $x$ , pueden proporcionarse oxisulfuros, oxisulfuro-seleniuro; oxiseleniuros, oxiselenio-telururos y oxitelururos de lan-  
20 tano, lutecio o lantano y lutecio, que tienen sustancialmente las mismas características, pero que pueden diferenciarse algo en sus características de emisión.

Las nuevas sustancias luminiscentes se sintetizan preferiblemente coprecipitando oxalatos de  $M'$  y  $M''$ ,  
25 a partir de una disolución de nitratos de  $M'$  y  $M''$ , con ácido oxálico. Los oxalatos coprecipitados se convierten después en un óxido mixto por calentamiento en aire a temperaturas entre 600 y 1300°C, durante 0,2 a 4 horas. El óxi-  
do mixto se calienta después en una atmósfera de  $ChH_2$  a  
30 temperaturas entre 900° y 1300°C durante 0,2 a 2 horas.

324472



Las nuevas sustancias luminiscentes pueden sintetizarse también por medio de uno o más de los siguientes procedimientos, que se describen generalmente para preparar oxisulfuros. Los oxiseleniuros y oxitelururos pueden prepararse modificando el procedimiento de una forma conocida por la técnica.

1. Calentando una mezcla de oxalatos de M' y M'' en una atmósfera de SH<sub>2</sub> a temperaturas entre 900 y 1300°C durante 0,2 a 2 horas.
- 10 2. Calentando una mezcla de sulfatos de M' y M'' en una atmósfera reductora, tal como una atmósfera de hidrógeno, a temperaturas entre 900 y 1300°C, durante 0,2 a 2 horas.
- 15 3. Calentando una mezcla de óxidos de M' y M'' en una atmósfera sulfurante, tal como una atmósfera de disulfuro de carbono, a temperaturas entre 900 y 1300°C durante 0,2 a 2 horas.
- 20 4. Calentando una mezcla de azufre y óxidos, u oxalatos, o sulfatos de M' y M'' en una atmósfera de nitrógeno o hidrógeno a temperaturas entre 900 y 1300°C, durante 0,2 a 2 horas.
- 25 5. Calentando una mezcla de sulfatos de M' y M'' en una atmósfera sulfurante, como una atmósfera de sulfuro de hidrógeno o de disulfuro de carbono, a temperaturas entre 900 y 1300°C, durante 0,2 a 2 horas.
6. Calentando una mezcla sustancialmente estequiométrica de óxidos y sulfuros de M' y M'' en una atmósfera neutra o reductora, a temperaturas entre 900 y 1300°C durante aproximadamente 0,2 a 2 horas.

324472



Ejemplo 1

Se disuelven aproximadamente 315 gramos de óxido de lantano y 10,56 gramos de óxido de europio en ácido nítrico, y se diluyen con agua hasta un volumen de aproximadamente 3500 ml. A esta disolución de nitratos se añaden, con agitación constante, aproximadamente 2300 cc de una disolución al 10% de ácido oxálico, con lo que se forma un coprecipitado de oxalatos de lantano y europio. El coprecipitado se separa por filtración, y después se lava y se seca el coprecipitado. Se calienta en aire el coprecipitado seco a aproximadamente 1250°C durante 1 hora aproximadamente, para convertir el coprecipitado en un óxido mixto. Después se calienta el óxido mixto en una atmósfera de corriente de sulfuro de hidrógeno a aproximadamente 1100°C durante 1 hora aproximadamente, y después se enfría hasta la temperatura ambiente.

El producto es un polvo que tiene un color opaco de tonalidad rojo claro. Con cualquier variación muy pequeña que tenga lugar ordinariamente en el procedimiento, el producto puede tener un color opaco diferente. El color opaco puede ser, por ejemplo, blanco, pajizo, canela, rosa, melocotón, naranja, gris o rojo. Todas estas variedades del producto del ejemplo 1 tienen la fórmula empírica  $La_{1,94}Eu_{0,06}O_2S$ , como se demostró por análisis químico y por rayos X.

El producto es tanto fotoluminiscente como cátodoluminiscente, con un color rojo de emisión visual. El producto es una sustancia luminiscente del tipo de emisor lineal, con un máximo principal a aproximadamente 6260 Å

324472



22 MAR

y un máximo intenso menos importante a aproximadamente 6175 Å. El producto puede utilizarse como componente emisor de radiaciones rojas en cinescopios; por ejemplo, para televisión en color.

5

Ejemplo 2

Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 1, excepto en que se parte de aproximadamente 315 gramos de óxido de lantano y 10,47 gramos de óxido de samario. El producto es un polvo blanco (que puede variar también de color en masa o de conjunto) que tiene una fórmula empírica aproximada de  $La_{1,94}Sm_{0,06}O_2S$ .

El producto es tanto fotoluminiscente como cátodoluminiscente, con un color rojo de emisión visual. El producto es una sustancia luminiscente del tipo de emisor lineal con un máximo principal a aproximadamente 6075 Å, y con máximos intensos menos importantes a aproximadamente 6100 Å y 6580 Å. El producto puede utilizarse como componente emisor de radiaciones rojas en cinescopios.

10

15

Ejemplo 3

Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 1, excepto en que se parte de aproximadamente 319 gramos de óxido de lantano y 6,60 gramos de óxido de praseodimio. El producto es un polvo blanco (que también puede variar de color en masa o de conjunto), que tiene la fórmula empírica aproximada de  $La_{1,96}Pr_{0,04}O_2S$ .

20

25

El producto es tanto fotoluminiscente como

324472



cátodoluminiscente, con un color verde de emisión visual.  
El producto es una sustancia luminiscente del tipo de emi  
sor lineal, con un máximo principal, a aproximadamente 5100  
Å, y con máximos intensos menos importantes a aproximada-  
mente 6200 y 6300 Å.

#### Ejemplo 4

Se sigue el procedimiento descrito en el ejem  
plo 1, excepto en que se comienza con aproximadamente 322  
gramos de óxido de lantano y 3,66 gramos de óxido de ter-  
bio. El producto es un polvo blanco (que también puede va  
riar de color en masa o de conjunto), que tiene la fórmu  
la empírica aproximada  $La_{1,98}Tb_{0,02}O_2S$ .

El producto es tanto fotoluminiscente como  
cátodoluminiscente con un color verde de emisión visual.  
El producto es una sustancia luminiscente del tipo de emi  
sor lineal, con un máximo principal a aproximadamente 5460  
Å, y con máximos intensos menos importantes a 4180, 4400,  
4700, 5870 y 6280 Å. El producto puede emplearse como com-  
ponente emisor de radiaciones verdes en tubos de rayos ca-  
tódicos.

#### Ejemplo 5

Se sigue el procedimiento descrito en el ejem  
plo 1, excepto en que se parte de aproximadamente 309 gra-  
mos de óxido de lantano y 16,8 gramos de óxido de neodimio.  
El producto es un polvo blanco (que puede variar de color  
en masa o de conjunto) que tiene la fórmula empírica apro

324472



ximada  $\text{La}_{1,90}\text{Nd}_{0,10}\text{O}_2\text{S}$  . El producto es tanto cátodolumi  
niscente como fotoluminiscente, con un color azul de emi  
sión visual. El producto es una sustancia luminiscente del  
tipo de emisor lineal, con un máximo principal a aproxima  
5 damente  $9000 \text{ \AA}$  y con un máximo de menor importancia a apro  
ximadamente  $10600 \text{ \AA}$ .

#### Ejemplo 6

Se sigue el procedimiento descrito en el ejem  
plo 1, excepto en que se parte de aproximadamente 387 gra  
10 mos de óxido de lutecio y 11,13 gramos de óxido de terbio.  
El producto es un polvo blanco que tiene la fórmula empí  
rica aproximada  $\text{Lu}_{1,94}\text{Tb}_{0,06}\text{O}_2\text{S}$ . El producto es tanto fo  
toluminiscente como cátodoluminiscente, con un color azul  
intenso de emisión visual. El producto es una sustancia  
15 luminiscente del tipo de emisor lineal, con un máximo prin  
cipal a aproximadamente  $4590 \text{ \AA}$ , y máximos menos importan  
tes a aproximadamente  $4780$  y  $4820 \text{ \AA}$ .

La presente solicitud, que corresponde a la  
presentada en los Estados Unidos de América, el 24 de Mar  
20 zo de 1965, bajo el número 442518, se acoge a los benefi  
cios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad  
Industrial.



324472

N O T A

---

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa tente de Invención en España, por VEINTE años, son los si guientes:

5

1.- Mejoras introducidas en la preparación de sustancias luminiscentes caracterizadas por comprender las sustancias un oxicalcogenuro de al menos un miembro del grupo que consta de lantano y lutecio, conteniendo dicha lu miniscente, por cada mol de dicha sustancia lu miniscente, entre 0,0002 y 0,2 moles de un miembro del gru po que consta de disprosio, erbio, europio, holmio, neodi mio, praseodimio, samario, terbio y tulio.

10

2.- Mejoras según el punto 1, caracteriza- das además por comprender un oxisulfuro de lantano que con tiene entre 0,0002 y 0,2 moles de europio por mol de dicha sustancia luminiscente.

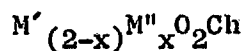
15

3.- Mejoras según el punto 1, caracteriza- das además por comprender un oxisulfuro de lutecio, que con tiene entre 0,0002 y 0,2 moles de europio por mol de dicha sustancia luminiscente.

20

4.- Mejoras según el punto 1, caracteriza- das además por tener una fórmula empírica que es sustan- cialmente

25

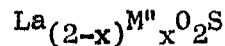


324472



5 en la que M' es al menos un miembro del grupo que consta de La y Lu, M'' es un miembro del grupo que consta de Dy, Er, Eu, Ho, Nd, Pr, Sm, Tb y Tm, O es oxígeno, Ch es al menos un miembro del grupo que consta de S, Se y Te, y x está comprendido entre 0,0002 y 0,2.

5.- Mejoras según el punto 4, caracterizadas también porque la fórmula empírica es, sustancialmente



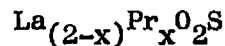
10 en la que La es lantano, M'' es un miembro del grupo que consta de Dy, Er, Eu, Ho, Nd, Pr, Sm, Tb y Tm, O es oxígeno, S es azufre, y x está comprendido entre 0,0002 y 0,2.

6.- Mejoras según el punto 5, en materiales que tienen la fórmula empírica



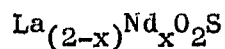
en la que x está comprendido entre 0,0002 y 0,2.

7.- Mejoras según el punto 5, en materiales que tienen la fórmula empírica



20 en la que x está comprendido entre 0,0002 y 0,2.

8.- Mejoras según el punto 5, en materiales que tienen la fórmula empírica:



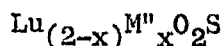
324472

8 NOV.



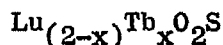
en la que  $x$  está comprendido entre 0,0002 y 0,2.

9.- Mejoras según el punto 4, en materia  
les cuya fórmula empírica es sustancialmente



5 en la que Lu es lutecio,  $\text{M}^{\text{II}}$  es al menos un miembro del grupo que consta de Dy, Er, Eu, Ho, Nd, Pr, Sm, Tb y Tm, O es oxígeno, S es azufre, y  $x$  está comprendido entre 0,0002 y 0,2.

10 10.- Mejoras según el punto 4, en materiales que tienen la fórmula empírica:



en la que  $x$  está comprendido entre 0,0002 y 0,2.

11.- Mejoras según el punto 4, en materiales que tienen la fórmula empírica



en la que  $x$  está comprendido entre 0,0002 y 0,2.

12.- Mejoras introducidas en la preparación de sustancias luminiscentes según el punto 4, cuya fórmula empírica es sustancialmente



en la que  $\text{M}'$  es al menos un miembro del grupo que consta de La y Lu;  $\text{M}^{\text{II}}$  es un miembro del grupo que consta de Dy, Er, Eu, Ho, Nd, Pr, Sm, Tb y Tm; O es oxígeno; Ch es al menos un miembro del grupo que consta de S, Se y Te, y  $x$   
25 está comprendido entre 0,0002 y 0,2, caracterizadas por

324472



las operaciones que comprenden hacer reaccionar M', M'',  
Ch y O en forma de sus compuestos a temperaturas entre  
900 y 1300°C durante 0,2 a 2 horas, formando así dicha  
sustancia luminiscente, y después enfriar dicha sustan-  
5 cia luminiscente.

13.- Mejoras introducidas en la preparación  
de sustancias luminiscentes.

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

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

Madrid,

8 NOV 1966

Alfonso de Elzaburu  
For Roda