

324473

P-31.497

RCA 55.653

22 MAR 1960



324473

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 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 MATERIALES LUMINISCENTES"

=====

Este invento se refiere a una familia de nuevos materiales cátodoluminiscentes y a un método de preparar los nuevos materiales luminiscentes.

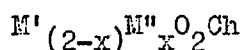
5            En la patente norteamericana No. 2.462.547 se describe una familia de materiales luminiscentes que consisten esencialmente en oxisulfuro de lantano que contiene dos activadores; por ejemplo, europio y samario. Los materiales luminiscentes de esta familia son materiales luminiscentes estimulables por rayos infrarrojos, es decir, son útiles para emitir luz al ser excitados con luz ultravioleta, y también emi-

10



ten después de una estimulación subsiguiente con luz infrarroja. Estos materiales luminiscentes pueden ser preparados calentando una mezcla de sulfato de lantano con proporciones adecuadas de compuestos activadores en un gas reductor a aproximadamente 800°C.

Los nuevos materiales luminiscentes consisten esencialmente en oxi-calco-genuros de itrio y/o gadolinio que contiene por cada mol de material luminiscente, entre 0'0002 y 0'2 moles de un miembro del grupo que consiste en disprosio, erbio, europio, holmio, neodimio, praseodimio, samario, terbio y tulio. Los materiales luminiscentes pueden describirse como materiales luminiscentes cuya fórmula empírica es sustancialmente:



donde: M' es por lo menos un miembro del grupo que consiste en Y y Gd;

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

O es oxígeno;

Ch es un miembro del grupo que consiste en S, Se, y Te; y

x está entre 0'0002 y 0'2.

Los nuevos materiales luminiscentes pueden ser preparados por cualquiera de una variedad de procedimientos que ponga en contacto los constituyentes M', M'', Ch, y O a temperaturas entre 900 y 1300°C. Por ejemplo puede calentarse una mezcla de óxidos de M' y M'' en una atmósfera que contenga compuestos de Ch. O, una mezcla de calcogenatos de M' y

324473



M<sup>u</sup> puede ser calentada en una atmósfera reductora.

5 En los nuevos materiales luminiscentes, sólo se usa un elemento activador para M<sup>u</sup>, mientras que se utilizan dos elementos activadores para M<sup>u</sup> en la técnica anterior. Los materiales luminiscentes doblemente activados han sido examinados bajo excitación de rayos catódicos y han demostrado ser inadecuados en la mayoría de las aplicaciones de tubos de rayos catódicos por, al menos dos razones. La presencia de dos elementos activadores produce un color de emisión menos saturado lo cual los hace de poco interés comercial. También, cuando están presentes dos 10 activadores, un activador puede tener un efecto de extinción sobre las líneas de emisión del otro activador. Esto tiene el efecto total de reducir el brillo visual de la emisión.

15 Los nuevos materiales luminiscentes pueden utilizarse en una amplia variedad de aplicaciones como emisores cátodoluminiscentes o fotoluminiscentes. Determinados materiales luminiscentes pueden ser especialmente adecuados para determinados usos. Por ejemplo, los materiales luminiscentes en los cuales M<sup>u</sup> es Eu o Sm, tales como Y<sub>1,90</sub>Eu<sub>0,10</sub>O<sub>2</sub>S y Gd<sub>1,98</sub>Sm<sub>0,02</sub>O<sub>2</sub>S, pueden utilizarse como materiales sensibles emisores de rojo en tubos de rayos catódicos. Los materiales luminiscentes en los cuales M<sup>u</sup> es Tb, 20 tales como Y<sub>1,99</sub>Tb<sub>0,01</sub>O<sub>2</sub>S e Y<sub>1,97</sub>Tb<sub>0,03</sub>O<sub>2</sub>S, pueden utilizarse, respectivamente, como materiales emisores de azul y verde en los tubos de rayos catódicos.

25 El color y brillo de la emisión de un material sensible determinado están relacionados con la selección de M<sup>u</sup> y x.

30

324473



22

El color de la emisión está relacionado directamente con las transiciones de energía radiante favorecidas de la  $M''$  particular escogida. De aquí, que cada material luminiscente tendrá un color de emisión que es característico de la  $M''$  presente. Las transiciones de energía favorecidas para una  $M''$  particular están influenciadas por el valor de  $x$ . Así, algunas transiciones de energía son intensificadas y otras suprimidas cuando se cambia el valor de  $x$ . Por ejemplo, cuando  $M''$  es  $\text{Eu}$ , el color de emisión visual de materiales luminiscentes con valores bajos de  $x$  es blanco amarillento, y es rojo oscuro para materiales luminiscentes con valores de  $x$  por encima de 0'05. Como otro ejemplo, cuando  $M''$  es  $\text{Tb}$ , el color de emisión visual es azul para los materiales luminiscentes con valores bajos de  $x$ , y es verde para los materiales luminiscentes con valores de  $x$  por encima de 0'02.

Las selecciones de  $M'$  y  $\text{Ch}$  tienen sólo un efecto secundario sobre el color de emisión del material luminiscente. Así, con la misma selección de  $M''$  y  $x$ , pueden proporcionarse oxi-sulfuros, oxi-selenuros, y oxi-teluros de itrio, gadolinio, o de itrio y gadolinio, que tengan sustancialmente las mismas características pero que puedan diferir algo en sus características de emisión.

Los nuevos materiales luminiscentes son sinterizados preferentemente precipitando simultáneamente oxalatos de  $M'$  y  $M''$  a partir de una solución de nitratos de  $M'$  y  $M''$  con ácido oxálico. Los oxalatos coprecipitados son entonces convertidos en un óxido mixto, por caldeo en el aire a temperaturas entre 600 y 1300°C durante 0'2 a 4 horas. El óxido mezclado es entonces calentado en una atmósfera

324473



de  $H_2Ch$  a temperaturas entre 900 y 1300°C durante 0'2 a 2 horas.

Los nuevos materiales luminiscentes pueden ser también sintetizados por uno o más de los siguientes procedimientos que se describen para obtener oxi-sulfuros. Pueden obtenerse oxi-selenuros y oxi-teluros modificando el procedimiento de la manera conocida en la técnica.

1.- Caldeo de una mezcla de oxalatos de  $M'$  y  $M''$  en una atmósfera de  $H_2S$ , a temperaturas entre 900 y 1300°C durante 0'2 a 2'0 horas.

2.- Caldeo de 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 2'0 horas.

3.- Caldeo de 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 2'0 horas.

4.- Caldeo de 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 2'0 horas.

5.- Caldeo de una mezcla de sulfatos de  $M'$  y  $M''$  en una atmósfera sulfurante, tal como de sulfuro de hidrógeno o de bisulfuro de carbono, a temperaturas entre 900 y 1300°C durante 0'2 a 2'0 horas.

#### EJEMPLO 1

Se disuelven aproximadamente 220 gramos de óxido de itrio y 10'56 gramos de óxido de europio en ácido nítri-

324473



co y se diluyen con agua hasta un volúmen de aproximadamen-  
te 3500 ml. Se añaden a esta solución de nitrato, con  
agitamiento constante, aproximadamente 2300 cc de una so-  
lución al 10% de ácido oxálico, después de lo cual se for-  
5 ma un precipitado de oxalatos de itrio y europio. Se fil-  
tra el coprecipitado, y luego se lava y seca el copreci-  
pitado. Se calienta el coprecipitado seco en el aire a  
unos 1250°C durante aproximadamente una hora para conver-  
tir el coprecipitado en un óxido mixto. Luego se calien-  
10 ta el óxido mixto en una atmósfera de sulfuro de hidróge-  
no circulante a unos 1100°C durante aproximadamente 1 hora  
y luego se enfría hasta la temperatura ambiente.

El producto es un polvo que tiene un color de  
conjunto carmín ligero. Con las variaciones menores, que  
15 ordinariamente ocurren en el procedimiento, el producto  
puede tener un diferente color de conjunto. Por ejemplo,  
el color de conjunto puede ser blanco, pajizo, amarillo,  
marrón, rosado, de melocotón, anaranjado, gris, o rojo.  
Todas estas variedades del producto del ejemplo 1 tienen  
20 la fórmula empírica  $Y_{1,94}Eu_{0,06}O_2S$  como lo evidencian los  
análisis químicos y de rayos X.

El producto es a la vez fotoluminiscente y cáto-  
doluminiscente con un color rojo de emisión visual. El  
producto es un tipo de material luminiscente emisor de li-  
25 neas con una cresta principal a aproximadamente 6260 Å con  
una intensa cresta secundaria a 6175 Å aproximadamente.  
El producto puede utilizarse como un componente emisor del  
rojo en cinescopios; por ejemplo, para la televisión en  
color.

30

324473

22 MA



EJEMPLO 2

Se sigue el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, excepto que se comienza con aproximadamente 220 gramos de óxido de itrio y 10'47 gramos de óxido de samario. El producto es un polvo blanco (que puede también variar de color de conjunto) que tiene una forma empírica aproximada de  $Y_{1,94}Sm_{0,06}O_2S$ .

El producto es a la vez fotoluminiscente y cátodo luminiscente con un color de emisión visual rojo. El producto es un tipo de material luminiscente emisor de líneas con una cresta principal a aproximadamente 6075 Å y con crestas intensas secundarias a aproximadamente 6100 Å y 6580 Å. El producto puede utilizarse como un componente emisor del rojo en cinescopios.

EJEMPLO 3

Se sigue el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, excepto que se empieza con aproximadamente 226 gramos de óxido de itrio y 0'366 gramos de óxido de terbio. El producto es un polvo blanco (que puede también variar de color de conjunto) que tiene una fórmula empírica aproximada de  $Y_{1,998}Tb_{0,002}O_2S$ .

El producto es a la vez fotoluminiscente y cátodoluminiscente con un color de emisión visual azul. El producto es un tipo de material luminiscente emisor de líneas, con una cresta principal a aproximadamente 4180 Å, y con crestas secundarias intensas a aproximadamente 4400, 4584, 4750, 5440 y 5480 Å. El producto puede utilizarse como un componente emisor de azul en cinescopios.

324473

22



EJEMPLO 4

Se sigue el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 excepto que se empieza con unos 224 gramos de óxido de itrio y 3,66 gramos de óxido de terbio. El producto es un polvo blanco (que puede también variar de color de conjunto) que tiene la fórmula empírica aproximada de  $Y_{1,98}Tb_{0,02}O_2S$ .

El producto es a la vez fotoluminiscente y cátodoluminiscente con un color de emisión visual verde. El producto es un tipo de material luminescente emisor de líneas, con una cresta principal a aproximadamente  $5460 \overset{\circ}{\text{Å}}$  Y con crestas secundarias intensas a 4180, 4400, 4700, 5870 y  $6280 \overset{\circ}{\text{Å}}$ . El producto puede utilizarse como un componente emisor de verde en tubos de rayos catódicos.

EJEMPLO 5

Se sigue el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 excepto que se empieza con aproximadamente 351 gramos de óxido de gadolinio y 10'56 g de óxido de europio. El producto es un polvo blanco (que puede variar de color de conjunto) que tiene la fórmula empírica aproximada de  $Gd_{1,94}Eu_{0,06}O_2S$ . El producto es a la vez cátodoluminiscente y fotoluminiscente con un color de emisión visual rojo. El producto es un tipo de material luminescente emisor de líneas, con una cresta principal a aproximadamente  $6260 \overset{\circ}{\text{Å}}$  y con una cresta secundaria intensa a aproximadamente  $6170 \overset{\circ}{\text{Å}}$ .

324473



22

EJEMPLO 6

5 Se sigue el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 excepto que se comienza con aproximadamente 220 gramos de óxido de itrio y 11'62 gramos de óxido de tulio. El producto es un polvo blanco que tiene la fórmula empírica aproximada de  $Y_{1,94}Tm_{0,06}O_2S$ . El producto es a la vez fotoluminiscente y cátodoluminiscente con un color de emisión visual turquí. El producto es un tipo de material luminiscente emisor de líneas, con una cresta principal a aproximadamente 4590 Å y crestas secundarias a 4780 y 4820 Å.

10

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 24 de Marzo de 1965, con el núm. 442.494, se acoge a los beneficios del Art. 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

15 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan a continuación para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20 1.- Mejoras introducidas en la preparación de materiales luminiscentes, caracterizadas porque el material comprende un oxicalcogemuro de por lo menos un miembro del

324473



5 grupo que consiste en itrio y gadolinio, conteniendo dicho material luminiscente, por cada mol de dicho material luminiscente, entre 0'0002 y 0'2 moles de un miembro del grupo que consiste en disprosio, erbio, europio, holmio, neodimio, praseodimio, samario, terbio, y tulio.

2.- Mejoras según se reivindica en el punto 1, caracterizadas además porque comprende un oxi-sulfuro de itrio que contiene entre 0'0002 y 0'2 moles de europio por mol de dicho material luminiscente.

10 3.- Mejoras según se reivindica en el punto 1, caracterizadas además porque comprenden oxi-sulfuro de gadolinio que contiene entre 0'0002 y 0'2 moles de europio por mol de dicho material luminiscente.

15 4.- Mejoras introducidas en la preparación de materiales luminiscentes según el punto 1, cuya fórmula empírica es sustancialmente  $M' (2-x)M''xO_2Ch$  en donde: M' es por lo menos un miembro del grupo que consiste en Y y Gd; M'' es un miembro del grupo que consiste en Dy, Er, Eu, Ho, Nd, Pr, Sm, Tb, y Tm; O es oxígeno; Ch es un miembro del grupo que consiste en S, Se, y Te y x está entre 0'0002 y 0'2.

20 5.- Mejoras introducidas en la preparación de materiales luminiscentes según se reivindica en el punto 4, cuya fórmula empírica es sustancialmente  $Y(2-x)M''xO_2S$  en donde: Y es itrio; M'' es un miembro del grupo que consiste en Dy, Er, Eu, Ho, Pr, Nd, Sm, Tb, y Tm; O es oxígeno; S es azufre; y x está entre 0'0002 y 0'2.

25 6.- Mejoras introducidas en la preparación de materiales luminiscentes según se reivindica en el punto 4, que tienen la fórmula empírica  $Y(2-x)Eu_xO_2S$  en donde:

324473

x está entre 0'0002 y 0'2.

5 7.- Mejoras introducidas en la preparación de materiales luminiscentes según se reivindica en el punto 4 que tienen la fórmula empírica  $Y_{(2-x)}Sm_xO_2S$  en donde: x está entre 0'0002 y 0'2.

8.- Mejoras introducidas en la preparación de materiales luminiscentes según se reivindica en el punto 4 que tienen la fórmula empírica  $Y_{(2-x)}Tb_xO_2S$  en donde: x está entre 0'0002 y 0'2.


10 9.- Mejoras introducidas en la preparación de materiales luminiscentes según se reivindica en el punto 4 que tienen la fórmula empírica  $Y_{(2-x)}Tm_xO_2S$  en donde: x está entre 0'0002 y 0'2.

15 10.- Mejoras introducidas en la preparación de materiales luminiscentes según se reivindica en el punto 4 cuya fórmula empírica es sustancialmente  $Gd_{(2-x)}M''_xO_2S$  en donde: Gd es gadolinio; M'' es por lo menos un miembro del grupo que consiste en Dy, Er, Eu, Ho, Nb, Pr, Sm, Tb y Tm; O es oxígeno, S es azufre; y x está entre 0'0002 y 0'2.

20 11.- Mejoras introducidas en la preparación de materiales luminiscentes según se reivindica en el punto 4 que tienen la fórmula empírica  $Gd_{(2-x)}Eu_xO_2S$  en donde: x está entre 0'0002 y 0'2.

25 12.- Mejoras introducidas en la preparación de materiales luminiscentes según el punto 4, cuya fórmula empírica es sustancialmente  $M'_{(2-x)}M''_xO_2Ch$  en donde: M' es por lo menos un miembro del grupo que consiste en Y y Gd; M'' es un miembro del grupo que consiste en Dy, Er, Eu, Ho, Nd, Pr, Sm, Tb, y Tm; O es oxígeno; Ch es por lo menos un miembro del grupo que consiste en S, Se, y T; y x está

30

7  324473

entre 0'0002 y 0'2; caracterizadas por las operaciones que comprenden hacer reaccionar K', M'', Ch, y O en forma de compuestos de los mismos a temperaturas entre 900 y 1300°C durante 0'2 a 2'0 horas, formando de este modo dicho material luminiscente y luego enfriando dicho material luminiscente.

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

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

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

Madrid,  
P. A.

7 NOV. 1966

Alberca de Elzaburu  
Por Peder  
