

362682

T.E. Sincros-4



SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. G.	
CLASE	H 01
NUM. CLASE	J

MEMORIA DESCRIPTIVA PARA SOLICITAR PATENTE DE INVENCION
EN ESPAÑA POR: "METODO DE PREPARACION DE UN FOSFORO
EMISOR DE ROJO PARA UTILIZACION EN UN TUBO DE RAYOS CATODICOS"
A NOMBRE DE STANDARD ELECTRICA, S.A. DOMICILIADA EN MADRID,
CALLE DE RAMIREZ DE PRADO, 5.

Esto invento se refiere a un nuevo fósforo para tubos de rayos catódicos de color y particularmente a un material mejorado emisor de rojo que tiene un gran rendimiento luminoso con concentraciones bajas de europio.

5 Los materiales fosfóricos emisores de rojo actuales incluyen vanadato de itrio activado con europio, YVO_4 : Eu; óxido de itrio con europio $Y_2 O_3$: Eu; y sulfuro de cadmio-cinc activado con plata (Cd, Zr) S: Ag. La patente norteamericana N.º. 3.243.625 de 29 de Marzo de 1966 describe las ventajas e inconvenientes de estos materiales uti-

10 lizados en los tubos de televisión en color y particularmente la mejora en la emisión del color rojo y brillo proporcionado por el YVO_4 : Eu. Si bien el $Y_2 O_3$: Eu tiene una eficacia luminosa más alta, tiene una emisión de color en el lado naranja de la parte roja del espectro de frecuencia. Sin embargo el YVO_4 tiene una eficacia suficientemente alta

15 con características rojas mejoradas. En general, los materiales activa-



dos con europio proporcionan una mayor estabilidad de color y respuesta lineal con los cambios en la corriente del haz electrónico o brillo, en comparación con los materiales sulfurosos conocidos que varían algo el color bajo condiciones variables.

20 Sin embargo, los compuesto de fósforo euripio actualmente conocidos requieren por lo menos del 4-5% de euripio para los mejores resultados de color y tiendo hacia el naranja a concentraciones más bajas. El compuesto de oxisulfuro de itrio, además, requiere procedimientos de preparación costosos y difíciles. Otro fósforo compuesto de in-

25 dato de litio activado con europio LiInO_2 : En se preparó y examinó bajo excitación ultravioleta, pero se consideró de eficacia demasiado baja para resultados satisfactorios. Este material fue uno de los muchos fósforos activados con europio tratados en un artículo titulado: "On the Eu^{3+} fluorescence in mixed metal oxides, V. The Eu^{3+} fluorescence in the rocksalt lattice", por G. Blasse y A. Bril publicado en el Journal of Chemical Physics, en 1 Noviembre de 1966. Sin embargo, el presente invento descubre que esta composición, hecha de mezclas de materia-

30 les determinados en proporciones específicas, proporciona un fósforo cátodo luminiscente, emisor de rojo, de alta eficacia.

35 El fin principal del invento es proporcionar un material luminiscente emisor de rojo de alto brillo y buena respuesta cromática y estabilidad para utilización en tubos de rayos catódicos de color. Esto se consigue con indato de litio activado con europio Li In O_2 : Eu como partes formadoras de fósforo emisor de rojo de la capa de la pantalla luminiscente que proporciona muestras de color bajo la excitación

40 del haz electrónico. El material se prepara mezclando una mezcla determinada de compuestos de litio, indio y europio que proporcionan una emisión estable altamente eficaz en la zona roja del espectro visible, con proporciones relativamente pequeñas de europio. Los detalles del invento quedarán más completamente entendidos y las ventajas serán evidentes

45 por referencia a la siguiente descripción y a los adjuntos dibujos, en



los cuales:

La fig. 1 es una representación esquemática de un tubo de rayos catódicos con una pantalla luminiscente que incluye el nuevo fósforo del invento, y

La fig. 2 muestra una curva de respuesta de la intensidad de emisión relativa en una banda de longitudes de onda en la zona roja del espectrovisible.

El fósforo de indato de litio activado con europio se prepara con una reacción de estado sólido entre un compuesto de litio que se descompone con facilidad a temperaturas determinadas en presencia de un compuesto de indio, o incluye materiales tales como nitrato de litio LiNO_3 , carbonato de litio Li_2CO_3 , acetato de litio $\text{Li}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$, u oxalato de litio $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$. El compuesto de indio puede incluir óxido de indio In_2O_3 , oxalato de indio $\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, u otros compuestos de indio que se descomponen en óxidos en presencia de un compuesto de litio. La mezcla incluye un compuesto de europio, tal como óxido de europio, Eu_2O_3 , nitrato de europio, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, acetato de europio $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$, u oxalato de europio $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ que combinarán con indato de litio. Se ha visto que el LiNO_3 y otros compuestos de litio dan mejores resultados que el Li_2CO_3 probablemente debido a que se descomponen en óxidos con más facilidad que el Li_2CO_3 , que puede también proporcionar buenos resultados utilizando tiempos de reacción más largos y/o temperaturas más altas.

Las materias primas en forma pulverizada se mezclan y reaccionan a temperaturas entre 900° y 1300° en atmósfera no reductora tal como el aire, oxígeno u oxígeno con un gas inerte. Pueden utilizarse también temperaturas más altas aunque pueda perderse parte del Li_2O o In_2O_3 por volatilización.

El tiempo de reacción puede variar de menos de una hora a varias en varias veces con operaciones intermedias de molienda pueden hacerse para proporcionar un producto con una reacción más completa.



Los compuestos finales tienen forma pulverizada y cristalina. La técnica es similar a la de preparación de vanadato de itrio activado con europio YVO_4 : Eu tal como se describe en la patente norteamericana N.º 3.152.085 concedida el 6 de Octubre de 1964.

Las concentraciones de europio pueden variar de 0,1% e incluso a 10% o más, siendo las óptimas de 0,5% a 7% obteniéndose los mejores resultados con 1% de Eu. Esta es inferior a la mayoría de los fósforos activados con europio tal como YVO_4 : Eu; Y_2O_3 : Eu; o Y_2O_2S : Eu que necesitan 4% o más para proporcionar un brillo adecuado, pero que cambian de color con concentraciones inferiores. Como los compuestos de europio son costosos es conveniente y más eficaz utilizar concentraciones más bajas.

A continuación se dan algunos ejemplos de composiciones para comenzar la preparación de $LiInO_2$: Eu utilizando diferentes concentraciones de Eu.

	<u>$LiIn_{0,95}O_2$: 0,05 Eu</u>	Los ejemplos de debajo son todos para	<u>$LiIn_{0,99}O_2$: 0,01 Eu</u>
	0,74 g. Li_2CO_3	2,04g $LiC_2H_3O_2 \cdot 2H_2O$	1,38 g. $LiNO_3$
95	2,64 g. In_2O_3	2,78 g In_2O_3	2,78 g. In_2O_3
	0,176 g. Eu_2O_3	0,035 g Eu_2O_3	0,068 g. $Eu(NO_3)_3$
	<u>$LiIn_{0,95}O_2$: 0,05 Eu</u>		
	1,38 g. $LiNO_3$	1,02 g $Li_2C_2O_4$	1,38 g $LiNO_3$
	5,72 g. $In(NO_3)_3$	2,78 g In_2O_3	5,84 g $In(C_2H_3O_2)_2$
100	0,176 g Eu_2O_3	0,035 g Eu_2O_3	0,035 g Eu_2O_3
	<u>$LiIn_{0,99}O_2$: 0,01 Eu</u>		
	1,38 g $LiNO_3$	1,38 g $LiNO_3$	1,38 g $LiNO_3$
	2,78 g In_2O_3	2,78 g In_2O_3	2,78 g In_2O_3
	0,035 g Eu_2O_3	0,057 g $Eu_2(C_2O_4)_3$	0,066 g $Eu(C_2H_3O_2)_3$
105		1,38 g $LiNO_3$	
		4,94 g $In_2(C_2O_4)_3$	
		0,035 g Eu_2O_3	



5.

Como se muestra en la fig. 1, la capa del nuevo fósforo se coloca sobre la cara frontal de un tubo de rayos catódicos 12 en cualquier forma adecuada conocida tal como sedimentación, cimentación o pulverización para formar una pantalla luminiscente 14 o parte de la misma. Cuando es excitada por un haz electrónico 16, el fósforo se ilumina con un color rojo vivo con varios niveles de picos bajos 18 y una banda de emisión estrecha de alto nivel 20 como se indica en la curva de respuesta espectral de la Intensidad relativa con relación a la Longitud de onda en nanómetros como se muestra en la fig. 2. Para fines de prueba el material se dispuso en un recipiente dentro de un tubo de rayos catódicos construido especialmente y sometido a una corriente de haz electrónico de 0,5 microamperios por cm^2 con una tensión de 10 KV aplicada entre el cañón electrónico y el soporte. De esta curva y la tabla siguiente de propiedades relativas de diferentes fósforos tomada del diagrama cromático del International Standard C.I.E., se ve que el $\text{Li In O}_2: \text{Eu}$ tiene una respuesta conveniente al rojo y el equivalente en lumens más alto o relación de rendimiento lumínico con relación al rendimiento radiante. Las lecturas de rendimiento lumínico tomadas con un filtro normal y una disposición fotomultiplicadora han dado valores 30% más altos que para el $\text{YVO}_4: \text{Eu}$. La composición probada en este caso utilizó una concentración de 1% de europio que mantuvo la estabilidad cromática con diferentes concentraciones, mientras que otros compuestos de europio utilizan una concentración de aproximadamente 5% y normalmente cambian de color con concentraciones substancialmente inferiores.



Fósforo	Coordenadas del diagrama cromático		Equivalente aproximado en lumens lumens/rad.	
	X	Y	Vatios	
135	$\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}:\text{Ag}$	0,66	0,34	80
	$\text{YVO}_4:\text{Eu}$	0,67	0,33	250
	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$	0,64	0,36	305
	$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$	0,66	0,34	255
	$\text{LiInO}_2:\text{Eu}$	0,65	0,35	330

140 Los fósforos emisores de rojo se combinan fácilmente en forma conocida con los fósforos primordialmente de color verde y azul en forma conveniente para formar una pantalla para un tubo de televisión en color:

Como se describe en la patente norteamericana mencionada
145 N° 3.243.625 los compuestos activados con europio proporcionan una mejor eficacia, linealidad y estabilidad de color sobre los fósforos de sulfato de cadmio y cinc. Además, como se indica en la tabla de materiales de omisión de rojo, es la nueva composición de $\text{LiInO}_2:\text{Eu}$ del presente invento proporciona un rendimiento lumínico superior en composición con otros compuestos similarmente activados, así como buenas características estables del rojo al ser excitado por un haz electrónico.
150

Si bien se ha ilustrado una forma del invento ha de quedar entendido que no está limitado a la forma exacta o utilización mostrada y que pueden hacerse variaciones en la forma y material sin separarse del alcance del invento tal como se expone en las adjuntas reivindicaciones.
155

Esto invento corresponde a una solicitud de patente formulada en Estados Unidos el 19 de Enero de 1968 señalada con el Núm. 701.040 y se acoge, por lo tanto, a los beneficios que otorgan los convenios internacionales vigentes.
160



----- N O T A -----

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta patente de veinte años, son los siguientes:

165 1.- Un método de preparación de un fósforo emisor de rojo para utilización en un tubo de rayos catódicos con una ampolla en la que se ha hecho el vacío y que tiene una pantalla en un extremo cubierta en su superficie interior con un fósforo preparado según el invento, estando dicho tubo formado por un cañón electrónico en el lado opuesto a la pantalla en dicha ampolla, incluyendo la pantalla un fósforo de indato de litio activado con europio, que emite un color rojo en la zona visible del espectro al ser excitado por un haz electrónico, desde dicho cañón.

175 2.- Un método de preparación de un fósforo emisor de rojo para utilización en un tubo de rayos catódicos según el punto 1 en el cual el fósforo es activado por un tanto por ciento de europio entre 0,1 y el 10% molecular y en esta zona tiene unas características de color relativamente estables.

180 3.- Un método de preparación de un fósforo emisor de rojo para utilización en un tubo de rayos catódicos que tiene una pantalla que comprende el fósforo de indato de litio activado con europio según el invento y que emite el color rojo en la zona visible del espectro al ser excitado por un haz electrónico.

185 4.- Un método de preparación de un fósforo emisor de rojo para utilización en un tubo de rayos catódicos según el punto 3 en el que dicho fósforo es activado con europio entre el 0,1 y el 10% en peso molecular.

190 5.- Un método de preparación de un fósforo emisor de rojo para utilización en un tubo de rayos catódicos que incluye mezclar una cantidad predeterminada en forma pulverizada de un primer compuesto de litio con una cantidad de un segundo compuesto de indio, siendo dichos primer y segundo compuestos fácilmente descomponibles en presencia mutua



8.

y capaces de interreaccionar en un margen de temperaturas dado para formar indato de litio; mezclar otra cantidad de un compuesto de europio que se combina facilmente con dicho indato de litio y reaccionar la mezcla a una temperatura entre 900° y 1300° C en una atmósfera no reductora para formar indato de litio activado con europio.

195 6.- Un método según el punto 5 en el que el europio está presente en el compuesto resultante en una concentración entre 0,1 y 10% molecularmente.

200 7.- Un método según el punto 6 en el que dicho compuesto de litio se selecciona del grupo consistente en nitrato de litio, carbonato de litio, acetato de litio y oxalato de litio.

8.- Un método según el punto 6 en el que dicho compuesto de indio se selecciona del grupo que consiste en nitrato de indio, óxido de indio, acetato de indio y oxalato de indio.

205 9.- Un método según el punto 6 en el que dicho compuesto de europio se selecciona del grupo que consiste en óxido de europio, acetato de europio, nitrato de europio y oxalato de europio.

10.- Método de preparación de un fósforo emisor de rojo para utilización en un tubo de rayos catódicos.

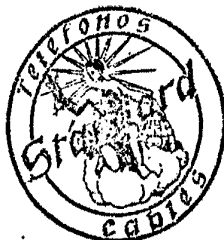
210 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y a los fines especificados.



9.

Esta Memoria consta de nueve hojas escritas por una sola
cara.

Madrid, 18 ENE. 1969





EUGENIO BARROSO
Secretario General



Fig. 1

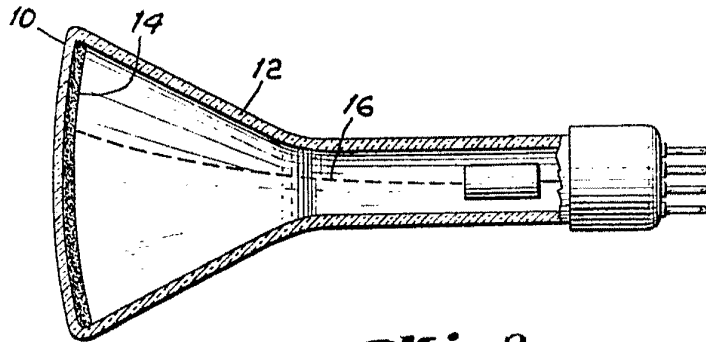
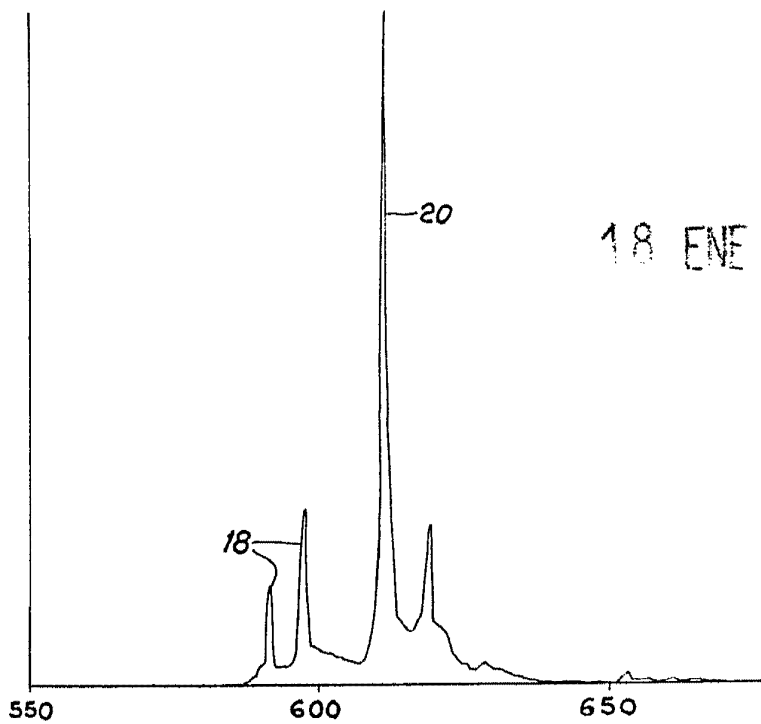


Fig. 2



18 ENE 1969



Barroso
EUGENIO BARROSO
Secretario General