

P.- 42.562

RCA 60473

U.A. S. NO

771.984

372771

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE <u>C-09</u>	_____
SUBCLASE <u>K</u>	_____

Memoria descriptiva 372771₂₂



22 OCT. 1969

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de RCA CORPORATION

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en 30 Rockefeller Plaza, Nueva York, N.Y.,
Estados Unidos de América

por: "UN METODO DE PREPARAR UNA SUSTANCIA FLUORESCENTE
CATODO-LUMINISCENTE"

(Clase Internacional 609K)

22-9-69

- 1 -



La presente invención se refiere a un método pa
ra preparar una sustancia fluorescente cátodo-luminiscente
constituída esencialmente por sulfuro de zinc o sulfuro de
zinc-cadmio activados con cobre o plata y conteniendo alu-
minio, poniendo en un recipiente tapado una mezcla de sul-
furo de zinc o sulfuro de zinc-cadmio, cantidades activa-
doras de cobre o plata como un compuesto de los mismos, u-
na cantidad activadora de aluminio como un compuesto del
mismo, y calentando la mezcla a su temperatura de reacción.

Sabido es que se pueden preparar muchos materia-
les luminiscentes por incorporación de pequeñas cantidades
de un activador metálico, tal como plata o cobre en un ma-
terial matriz de sulfuro de zinc o sulfuro de zinc-cadmio.
Además, se incorpora también un coactivador tal como un ha-
lógeno o aluminio, o un material denominado compensador.
Cuando se calientan a temperaturas elevadas, estos activa-
dores y compensadores entran a formar parte de la red cris-
talina del material matriz y son responsables de impartir
las propiedades luminiscentes al material.

La Patente de los Estados Unidos Núm. 2.623.858
concedida a F.A. Kroger, describe métodos para preparar
sustancias luminiscentes de sulfuro de zinc y sulfuro de
zinc-cadmio, activadas con cobre o plata, que contienen
también aluminio. Cuando se considera la incorporación de
aluminio a una matriz de sulfuro, son evidentes diversas
complicaciones. La incorporación se lleva a cabo usualmen-
te calentando el material matriz crudo activado en una at-
mósfera de sulfuro de hidrógeno fluyente. Se ha observado,
no obstante, que en estas condiciones tiene lugar un cre-
cimiento del tamaño de partícula, produciéndose partículas



que son indeseablemente grandes para uso en pantallas luminiscentes para tubos de rayos catódicos de televisión. Por otra parte, la restricción de tal medio atmosférico requiere un barrido a fondo con un gas inerte durante la operación de fabricación, reduciéndose así la eficiencia global del procedimiento de fabricación.

Se obtiene un material luminiscente mejorado incluyendo en la mezcla antes del calentamiento una pequeña proporción de azufre en peso referida a la mezcla y una pequeña proporción de carbono en peso referida a la mezcla, y eliminando después cualquier exceso de carbono que quede en el producto de la reacción.

Incluyendo una mezcla de azufre y carbono en la carga durante la etapa de calentamiento, el tamaño de partícula del producto puede reducirse a un intervalo que es deseable para uso en la producción de pantallas luminiscentes para tubos de rayos catódicos de televisión. El procedimiento es tal que el material luminiscente puede fabricarse en cargas que son lo suficientemente grandes para una producción comercial económica.

Descripción de Realizaciones de la Invención

Ejemplo 1.- A 200 g. de partículas de sulfuro de zinc suspendidas en agua se añade un 0,015% en peso de plata en forma del nitrato y 0,015% en peso de aluminio en forma del nitrato. Se seca la mezcla y se tamiza la mezcla seca. Se distribuyen al azar en la masa aproximadamente 2% en peso de azufre pulverizado y aproximadamente 5% en peso de gránulos de carbono de coco (de tamaño de partícula de 2-8 mallas por pulgada). Los gránulos de carbono de coco preferidos son carbón activado PCB4X10, fabricado por Pittsburgh Activated Charcoal Co., Pittsburgh,



Pa. La mezcla anterior se pone en un crisol de cuarzo, cu
bierto con una tapa, y este conjunto se introduce en otro
crisol cubierto también con una tapa. Se calienta el com-
pleto a 1150°C aproximadamente por espacio de unos 30 mi-
5 nutos. La carga, una vez enfriada, se pasa a través de un
tamiz de 1410 micras y después por un tamiz de 250 micras
para separar cualesquiera gránulos de carbono remanentes.
Finalmente, se pasa el producto por un tamiz de 37 micras
para separar todo el carbono no consumido.

10 El producto es un sulfuro de zinc activado con
plata que contiene aluminio incorporado, teniendo la fór-
mula $ZnS:Ag(0,015):Al(0,015)$, basada en la formulación
de la carga inicial. El producto es al mismo tiempo foto-
luminiscente y cátodo-luminiscente, emitiendo una luminis-
15 cencia azul apreciable a simple vista por excitación. Cuan-
do se comparó con un sulfuro de zinc activado con plata
utilizado comercialmente que tenga un compensador de ha-
logenuro, el nuevo material luminiscente tenía una efi-
ciencia máxima de 110%, una eficiencia visual de 132% y
20 un tamaño medio de partícula de 10 micras aproximadamente.

Ejemplo 2.- A una suspensión acuosa de 160 g.
de una preparación combinada de sulfuro de zinc y sulfu-
ro de cadmio (92,1% en peso de ZnS y 7,9% en peso de CdS)
se añade 0,006% en peso de cobre como nitrato y 0,006% en
25 peso de aluminio como nitrato. Se seca la mezcla y se mez-
cla después con 5% en peso de azufre elemental y 1% en
peso de partículas de carbono que tienen un tamaño de par-
tícula de 2380 micras. Las partículas de carbono preferi-
das son carbono 23251, fabricado por Consolidated Elec-
30 tronics Corp., Pasadena, Calif. Se introduce la mezcla
en un crisol de cuarzo y se tapa, calentándola luego a
1150°C aproximadamente durante unos 30 minutos. El pro-



22

ducto se enfría y se hace pasar luego por un tamiz de acero inoxidable de 250 micras para separar cualesquiera partículas de carbono en exceso. El producto es un sulfuro de zinc-cadmio activado con cobre que contiene aluminio incorporado y que tiene la fórmula $ZnCdS:Cu(0,006):Al(0,006)$ basada en la formulación de la carga cruda. El producto de reacción es al mismo tiempo fotoluminiscente y cátodoluminiscente, produciendo una luminiscencia verde. El producto tiene un tamaño medio de partícula de 11,5 micras aproximadamente.

Ejemplo 3.- Se sigue el procedimiento del ejemplo 2, excepto que se sustituye el 1% en peso de gránulos de carbono por 5% en peso de bolas de carbono. Las bolas de carbono preferidas son Bolas de Carbono Spears de 6,35 mm., fabricadas por Spear Carbon Co., St. Marys, Penna.

El nuevo método incorpora aluminio en materias luminiscentes de tipo sulfuro utilizando una combinación de carbono y azufre elementales mezclada íntimamente con el material hospedante activado. De esta manera, se pueden preparar grandes cantidades de sulfuro de zinc o sulfuro de zinc-cadmio activado con cobre y aluminio o con plata y aluminio en cargas adecuadamente grandes que tienen tamaños de partículas menores y por consiguiente más útiles.

Si bien se supone que la formación de sulfuro de aluminio es la forma química del aluminio que se incorpora en tales materias luminiscentes, la identificación de este compuesto por análisis no ha confirmado por completo esta suposición. Hasta ahora, no se sabe exactamente cual es la causa de que el uso de carbono y azufre dé lugar a un producto de reacción con tamaños de partícula menores que el



220

que se obtenía por los procedimientos anteriores. Una teoría es que se produce una reacción mediante la formación in situ de disulfuro de carbono y/o otros sulfuros orgánicos.

5 Se sabe que la forma y el estado del carbono que se utiliza en el nuevo procedimiento influyen en la eficiencia del producto de la reacción. Ha dado resultados satisfactorios el polvo de carbono en las versiones conocidas como "negro de gas", negro animal, diversos carbonos
10 vegetales decolorantes, etc., pero el material luminiscente resultante estaba contaminado con partículas de carbono finamente divididas, las cuales tenían el efecto de absorber una parte de la luminiscencia del material. Es difícil proporcionar exactamente la cantidad de carbono re-
15 querida para la reacción y evitar sin embargo que quede un residuo de partículas de carbono finamente divididas que reduce la utilización del material para la producción de luminiscencia.

 Una forma de carbono que ha producido resultados
20 preferidos es un tipo granular, procedente de fuentes de asfalto y de coco. Otra forma deseable de carbono para la práctica de la invención consiste en piezas cilíndricas cortadas de electrodos de arco de carbono. Todavía otra
25 forma útil de carbono consiste en partículas de forma esférica o bolas. Las partículas de la forma granular, que tienen geometría irregular, ofrecen un compromiso entre la máxima superficie disponible para promover un producto de reacción carbono-azufre y una facilidad para la separación subsiguiente de las partículas de carbono en exceso
30 por una operación de tamizado. La dispersión desordenada del carbono en la carga a calcinar, junto con la distribu-



ción uniforme del azufre, proporciona la atmósfera necesaria para la práctica satisfactoria del nuevo procedimiento con cantidades reducidas de material.

5 Es preferible utilizar piezas de carbono que tengan un tamaño mayor de 1680 micras, aunque se puede utilizar cualquier tamaño y cualquier clase de carbono para la práctica del método nuevo. El carbono está presente en una cantidad comprendida entre 0,1 y 1% en peso del material hospedante y preferiblemente entre aproximadamente 0,5 y 10 5% en peso. El azufre puede estar presente como azufre elemental en una cantidad comprendida entre 1,0 y 10,0% en peso del material matriz, y preferiblemente entre 2,0 y 5,0% en peso.

15 Las proporciones de sulfuro de zinc, sulfuro de cadmio, cobre, azufre y aluminio son aquéllas que producen materiales luminiscentes útiles. Generalmente, los activadores, cobre o plata, están presentes en una cantidad comprendida entre 0,004 y 0,020 partes en peso por cien partes de material matriz. El aluminio está presente preferiblemente en una cantidad comprendida entre 0,004 y 0,060 20 partes en peso por cien partes de matriz. El material matriz es preferiblemente sulfuro de zinc que contiene de 0 a 15% en peso de sulfuro de cadmio.

25 La reacción puede llevarse a cabo en cualquier recipiente que sea esencialmente no-reactivo con los constituyentes de la carga y que no contenga contaminantes del producto de la reacción. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a 1000-1200°C aproximadamente, en un período de aproximadamente 0,25 a 2,0 horas. Después de enfriar, 30 se tamiza el producto de la reacción. El tamaño del tamiz



se elige de tal manera que pase el material luminiscente y
queden retenidos los trozos de carbono en exceso que permanecen en el producto de reacción. Se prefiere emplear trozos de carbono que sean mayores de 1680 micras y emplear
5 un tamiz de 149 micras y más fino para esta finalidad.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 30 de octubre de 1968, bajo el nº 771.984, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

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:

15

1.- Un método de preparar una sustancia fluorescente cátodo-luminiscente, que consiste esencialmente en sulfuro de zinc o de zinc-cadmio, activado con cobre o plata y que contiene aluminio, que comprende colocar, en un recipiente cubierto, una mezcla de sulfuro de zinc o sulfuro de zinc-cadmio, cantidades activadoras de cobre o pla

20

22-9-69

- 8 -

372771

22 OCT 1969



ta, en forma de un compuesto de los mismos, una cantidad
activadora de aluminio, en forma de un compuesto del mismo,
caracterizado por calentar la mezcla a su temperatura de
reacción, con una pequeña proporción en peso de la mezcla
5 de azufre y una pequeña proporción en peso de la mezcla de
carbono.

2.- El método según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque el carbono está presente en la mezcla en
exceso sobre la cantidad requerida para la reacción, y por
10 eliminar el exceso de carbono después de la reacción de la
mezcla.

3.- El método según cualquiera de las reivindi-
caciones 1 ó 2, caracterizado porque la mezcla contiene de
2 a 5% en peso de azufre y de 0,5 a 5% en peso de carbono.

15 4.- El método según la reivindicación 3, caracte-
rizado porque la mezcla es calentada en un crisol a unos
1000 - 1200°C, durante unas 0,25 a 2 horas.

5.- El método según la reivindicación 3, caracte-
rizado porque el carbono es granular.

20 6.- Un método de preparar una sustancia fluores-
cente cátodo-luminiscente.

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

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

372771

22 OCT. 1969

Madrid,

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poderes